This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

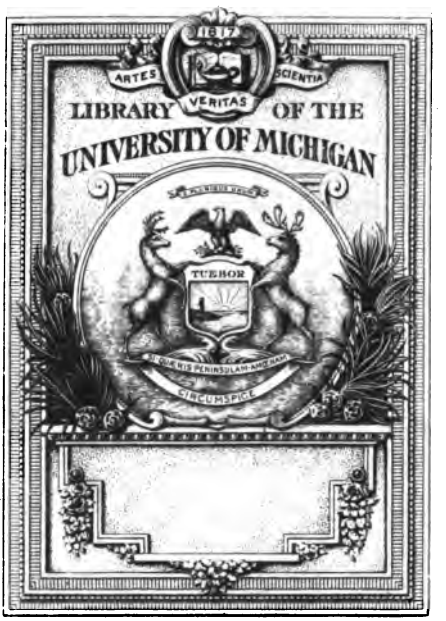
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



THE GIFT OF

Miss Lucia Lyons

Chemical Lib
QK
861
.D76

Die qualitative und quantitative Analyse

von

Pflanzen und Pflanzentheilen.

Die qualitative und quantitative Analyse

von

Pflanzen und Pflanzentheilen

bearbeitet

von

Dr. Georg Dragendorff

o. Professor der Pharmacie an der Universität Dorpat.

Mit eingedruckten Holzschnitten und einer lithogr. Tafel.

Göttingen.

Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.

1882.

Chem. Lit.
Gift
Bibliothek Lyon
11-2-31

MEMORIAL

Vorwort.

Als ich s. Z. mit den Vorarbeiten für meine „Ermittelung von Giften“ beschäftigt war, bestand bei mir bereits der Plan, die dort gesammelten Erfahrungen über Alkaloide und andere Pflanzenbestandtheile auch derart zu verwenden, dass sie der chemischen Phytoanalyse zu Gute kämen. Dementsprechend habe ich später in meiner „Chemischen Werthbestimmung starkwirkender Droguen“ meine Ansichten über die Nachweisung und quantitative Bestimmung solcher chemischen Verbindungen, auf welchen vorzugsweise die Wirksamkeit der heroischen Droguen des Arzneischatzes beruht, dargelegt und weitere Mittheilungen über andere Pflanzenbestandtheile in Aussicht gestellt.

Inzwischen gelangte ich mehr und mehr zu der Ueberzeugung, dass es zweckmässig sei, in systematischer Weise einen Gang der Analyse zu bearbeiten, welcher, so viel wie es möglich ist, die Ermittelung aller wichtigeren Pflanzenbestandtheile berücksichtigt. Dass ein solcher in augenblicklicher Zeit zum Bedürfniss geworden, glaubte ich schon deshalb annehmen zu können, weil häufiger, wenn ich bei von mir publicirten Pflanzenuntersuchungen den Gang der Analyse mitgetheilt hatte, dieser auch von Anderen bei der Untersuchung von Pflanzen verwendet wurde und zwar auch in solchen Fällen, in welchen ich diesem Weg der Analyse nicht gefolgt wäre.

Diese Erwägung hat wesentlich dazu beigetragen, meinem obenerwähnten Plan schneller, wie ich eigentlich vorhatte, zur Ausführung zu verhelfen. Denn wenn ich ihn auch schon jahrelang

bei den Thematen, welche ich mir und meinen Schülern für wissenschaftliche Arbeiten stellte, im Auge gehabt, — ich darf wohl sagen, dass ich die Resultate von über hundert durch mich und meine Schüler veröffentlichten Dissertationen und Abhandlungen bei Abfassung der vorliegenden Schrift verwenden konnte — so wäre letztere doch wohl noch nicht der Offentlichkeit übergeben, weil Niemand wohl so sehr wie ich davon überzeugt sein wird, dass das Material, auf welches ein systematischer Gang der Pflanzenanalyse aufzubauen ist, noch nicht genügend vorbereitet ist, und weil Wenige so sehr wie ich von der Ansicht durchdrungen sein werden, dass das von mir hier Zusammengestellte noch vielfacher Sichtung und Verbesserung bedarf.

Aber Wenige wohl werden auch wie ich erfahren haben, dass nichts dem Gegenstand mehr nützen kann, als vermehrte Thätigkeit auf dem neuerdings so wenig cultivirten Gebiete der Pflanzenanalyse. So war es denn die Hoffnung, durch meine Schrift die Jünger der chemischen Wissenschaft zu fleissiger Arbeit, zur Beprüfung des Vorliegenden, zur Erforschung neuer besserer Methoden anzuregen, welche schliesslich den Ausschlag und mir die Feder in die Hand gab. Wo ich selbst daran zweifeln muss, dass es mir gelingen wird, den Gegenstand mit eigener Kraft soweit zu fördern, wie ich es für nöthig halte, möge dieses Büchlein als ein Werbebrief in die Welt gehen und für den behandelten Gegenstand Mitarbeiter gewinnen.

In der Einleitung wird davon die Rede sein, dass ich mich bemühe, zugleich einen Gang für die mikro- und makrochemische qualitative und die quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen zu geben. Es sollen in demselben alle die Bestandtheile abgehandelt werden, welche in einer grösseren Anzahl von Gewächsen vorkommen. Aber es soll auch die Möglichkeit eröffnet werden, solche Bestandtheile nachzuweisen, welche in ihrem Vorkommen auf eine oder wenige Vegetabilien beschränkt sind. Endlich soll der Versuch gemacht werden, den Gang so einzurichten, dass er

unsere Aufmerksamkeit auf Bestandtheile richtet, welche bisher noch nicht beobachtet waren.

Hätte ich alle möglichen Constituentien bekannter Pflanzenorganismen einer erschöpfenden Besprechung unterziehen wollen, so hätte darunter natürlich die Uebersichtlichkeit des Ganges sehr gelitten. Um diesem Uebelstande vorzubeugen, habe ich den eigentlichen Untersuchungsgang möglichst zusammengedrängt und habe, was über die einzelnen Abschnitte desselben sonst an Bemerkungen, an Charakteristiken der abgehandelten Körper etc. zu geben war, in einen zweiten Abschnitt vereinigt. Durch vielfache Verweise, durch systematische und alphabetische Register hoffe ich dafür gesorgt zu haben, dass einer Verwirrung des Lesers vorgebeugt ist.

Ich musste mich aber weiter überhaupt auf Besprechung der wichtigeren Pflanzenbestandtheile, d. h. solcher, welche für die Pflanze selbst von besonderer Wichtigkeit sind, oder welche bei Verwendung des Vegetabils im Interesse des Menschen eine Rolle spielen, beschränken, wenn ich nicht diesem Buche einen weit grösseren Umfang geben wollte. Seltener vorkommende oder weniger wichtige Pflanzenbestandtheile wurden zwar insofern erwähnt, als ich angab, wo, in welchen Auszügen etc. sie zu suchen sind, ich musste es im Uebrigen aber dem Leser überlassen, sich über dieselben anderweitig zu informiren. Wenn ich ihm dies durch Literaturnachweise etc. nach Möglichkeit erleichterte, so hatte ich bei diesen ausserdem z. Th. auch die Absicht, dem Leser eine Anzahl von Pflanzenanalysen vorzuführen, nach welchen er vorkommenden Falls den von mir empfohlenen Gang zu erweitern oder zu modificiren vermag.

Dass ich mir als Leser Personen dachte, welchen die Fundamentalbegriffe der Chemie und der Analyse bekannt sind, dass ich dementsprechend Abschnitte der letzteren, welche anderweitig schon genügend abgehandelt sind — Elementar-, Aschenanalyse etc. — unberücksichtigt liess, wird, wie ich hoffe, meiner Schrift nicht

zum Vorwurf angerechnet werden. In Bezug auf die Elementaranalyse bemerke ich, dass ich sie natürlich in vielen Fällen für nothwendig halte, wenn die Identität der im Gange der Untersuchung isolirten Substanzen mit schon früher bekannt gewesenen dargethan werden soll. Aus diesem Grunde habe ich anhangsweise die bisher mit Pflanzenbestandtheilen erlangten Analysenergebnisse zusammengestellt und zwar derart, dass die betreffenden Substanzen zunächst alphabetisch, dann aber auch nach dem Kohlenstoffgehalt geordnet, vorgeführt werden.

Dorpat, den 6./18. August 1881.

Der Verfasser.

Corrigenda.

Pag.	16	Z.	1	v. u.	lies letztere statt letzere.
„	20	„	3	v. u.	„ b statt a.
„	20	„	1	v. u.	„ a statt b.
„	48	„	13	v. o.	„ Bei den statt Beiden.
„	51	„	10	v. u.	„ Trockenrückstand statt Trockrückstand.
„	55	„	8	v. o.	„ Napellin statt Nepalin.
„	63	„	23	v. o.	„ verdickt statt verdict.
„	72	„	5	v. o.	„ Sachsse statt Sachse.
„	77	„	18	v. o.	„ 4—6 statt 24.
„	78	„	9	v. o.	„ Trichloressigsäure statt Richloressigsäure.
„	80	„	11	v. u.	„ benetzt statt benutzt.
„	105	„	20	v. u.	ist vor „vergl.“ die Klammer zu streichen.
„	113	„	3	v. o.	lies Xanthophyll.
„	148	„	4	v. o.	„ Convolvulin.
„	161	„	7	v. o.	„ Aether statt Essigäther.
„	250	„	4	v. u.	„ Kolben statt Kolken.
„	258	„	17	v. o.	„ Dicotylen.

Inhaltsübersicht.

Einleitung p. 1.
§ 1. Allgemeines über Pflanzenanalyse p. 1. — § 2. Aufgaben für das vorliegende Buch, Eintheilung des Stoffes p. 2. — § 3. Grundsätze für die Pflanzenanalyse p. 3.

Gang der Analyse auf die wichtigeren Pflanzenbestandtheile p. 4.

I. Vorbereitende Operationen, Trocken- und Aschenbestimmung p. 4.
§ 4. Trocknen des Materiales p. 4. — § 5. Behandlung frischer Pflanzen p. 5. — § 6. Pulvern des Materiales p. 5. — § 7. Aschenbestimmungen p. 6.

II. Untersuchung der in Petroläther löslichen Substanzen. Aetherische und fette Oele, Wachs etc. p. 7.
§ 8. Werth des Petroläthers für Pflanzenanalysen p. 7. — § 9. Methode der Extraction p. 7. — § 10. Behandlung frischer aromatischer Pflanzentheile p. 8.

Untersuchung der Fette p. 9. — § 11. Makroskopische und mikroskopische Erkennung und summarische Bestimmung der Fette p. 9. — § 12. Zusammensetzung der Fette, auf qualitativem Wege untersucht. Oel- und Leinölsäure p. 10. — § 13. Quantitative Versuche. Bestimmung des Glycerins p. 11. — § 14. Cetyl-, Cerotyl-, Melylalkohol p. 11. — § 15. Fettsäuren, flüchtige p. 12. — § 16. Schwerflüchtige Fettsäuren, Trennung derselben p. 12. — § 17. Schmelzpunktsbestimmungen p. 13. — § 18. Schmelzpunkte der wichtigeren Fettsäuren und ihrer Mischungen p. 13. — § 19. Weiteres über Oelsäure, Ricinusölsäure etc. p. 17.

Chlorophyll und Alkaloide als Beimengungen des Fettauszuges p. 18. — § 20. Optische Eigenschaften und Erkennung des Chlorophylls p. 18. — § 21. Alkaloide können mit dem Fett selbst dann durch Petroläther ausgezogen werden, wenn sie für sich in letzterem unlöslich sind p. 19.

Untersuchung der äther. Oele. — § 22. Qualitativer und quantitativer Nachweis derselben p. 20. — § 23. Bestimmung bei Gegenwart von Fett und Harz p. 21. — § 24. Destillation grösserer Mengen des äth. Oeles p. 22. — § 25. Untersuchung des wässrigen Antheiles der Destillation auf flüchtige Säuren. Ameisen-, Essig-, Acryl-, Toxicodendron-, salicylige Säure p. 22. — § 26. Salicyl-, Benzoë-, Zimmtsäure, Styracin, Cinnameïn und die Aldehyde ersterer Säuren p. 23. — § 27. Physikalische Eigenschaften ätherischer Oele. Umbelliferon p. 24. — § 28. Qualitative Reactionen p. 25. — § 29. Schwefel- und stickstoffhaltige äth. Oele p. 25. — § 30. Nähere Bestandtheile äth. Oele p. 26. — § 31. Sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Bestandtheile. Stearoptene p. 26. — § 32. Sonstige Bestandtheile äth. Oele p. 27. — § 33. Aldehyde p. 27. — § 34. Flüchtige Säuren p. 28. — § 35. Ester und aus ihnen abgeschiedene Alkohole. Unterschied primärer, secundärer und tertiärer Fettalkohole p. 28.

III. Untersuchung der in Aether löslichen Substanzen. Harze und verwandte Stoffe p. 29.
§ 36. Methode der Extraction, Berücksichtigung von Fettresten p. 29. —

§ 37. Reste von Chlorophyll p. 30. — § 38. In Wasser löslicher Theil des Aetherextractes, Hämatoxylin, Gallussäure, Glycoside, Alkaloide etc. p. 31. — § 39. In Alkohol löslicher Theil des Aetherextractes p. 31. — § 40. Mikrochemische Eigenthümlichkeiten, Behandlung der in Aether löslichen Substanzen mit verschiedenen Lösungsmitteln, Krystallisationsversuche etc. p. 31. — § 41. Verhalten der Harze gegen wässr. und alkoh. Kalilauge, Schwefel- und Salpetersäure, Brom etc. p. 32. — § 42. Einwirkung schmelzenden Kalis. Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol, Protocatechu- und Paraoxybenzoësäure p. 32. — § 43. Trockene Destillation der Harze, Umbelliferon, Brenzcatechin p. 34. — § 44. Untersuchung der in Alkohol löslichen Antheile des Aetherextractes, Paeoniofluorescin, Chrysophansäure etc. p. 34. — § 45. Bei Einwirkung von Alkali auf Anhydride entstehende Säuren. Santonin etc. p. 34. — § 46. Directe Aetherextraction des Objectes p. 34.

IV. Untersuchung der in absolutem Alkohol löslichen Substanzen. Harze, Gerbsäuren, Bitterstoffe, Alkaloide, Glycosen etc. p. 35.
§ 47. Methode der Extraction, summarische Bestimmung der in Alkohol löslichen Substanzen p. 35. — § 48. Ermittelung des in Wasser löslichen Antheiles des Alkoholextractes, Phlobaphene, Alkaloide p. 35.

Untersuchung der Gerbsäuren p. 36. — § 49. Erkennung der Gerbsäuren p. 36. — § 50. Fortsetzung p. 36. — § 51. Qualitative Reactionen der meisten Gerbstoffe, mikrochemische Erkennung derselben. Extraction mit Alkohol besser als die mit Wasser p. 37. — § 52. Methoden zur quantitativen Ermittelung der Gerbsäuren. I. Mit Bleiacetat p. 38. — II. Mit Kupferacetat p. 39. — III. Mit Zinnchlorür p. 39. — IV. Mit Brechweinstein p. 39. — V. Mit Zinkacetat p. 39. — VI. Mit Eisenoxydacetat p. 40. — VII. Mit Kaliumhypermanganat p. 40. — VIII. Mit Chlorkalk, Jodsäure, Jod p. 41. — IX. Mit Kali und athm. Luft p. 42. — X. Mit Cinchonin p. 42. — XI. Mit Haut p. 43. — XII. Mit Leim p. 43. — § 53. Gerb- und Gallussäure p. 44.

Untersuchung auf Glycoside, Bitterstoffe, Alkaloide etc. p. 44. — § 54. Ausschüttelversuche p. 44. — § 55. Aufzählung einiger Bitterstoffe, Säuren etc., welche durch Petroläther, Benzin, Chloroform aus saurer Lösung ausgeschüttelt werden können p. 45. — § 56. Ausschüttelung aus ammoniakalischer Lösung. Alkaloide etc. p. 46. — § 57. Directe Prüfung auf Glycoside, Alkaloide etc. p. 47. — § 58. Abscheidung und Reinigung solcher Bitterstoffe und Glycoside, welche nicht ausgeschüttelt werden können. Trennung von Glycose etc. p. 48. — § 59. Trennung einzelner Glycoside und Bitterstoffe von Gerbsäuren etc. p. 48. — § 60. Zersetzung der Bleiverbindungen von Bitterstoffen etc. p. 49. — § 61. Erkennung glycosidischer Substanzen p. 49. — § 62. Sonstige Reactionen derselben p. 51. — § 63. Alkaloide, welche durch Ausschütteln nicht isolirt werden. Gruppenreagentien für Alkaloide. Stickstoffprobe von Lassaigne p. 51. — § 64. Gewinnung der Alkaloide durch Fällung mit Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdän- oder Wolframsäure p. 54. — § 65. Quantitative Bestimmung durch Wägung, durch Platin- oder Goldchlorid, Kaliumquecksilberjodid etc. p. 55. — § 66. Quantit. Bestimmung von Theïn p. 58. — § 67. Summarische Bestimmung der China-Alkaloide p. 59. — § 68. Acidimetrische Bestimmung p. 60. — § 69. Trennung mehrerer Alkaloide von einander p. 60. — § 70. In Alkohol lösliche Glycosen p. 60.

V. Untersuchung der in Wasser löslichen Substanzen: Schleim, Saponin, Säuren, Glycosen, Saccharosen und anderer Kohlehydrate p. 62.
§ 71. Methode der Extraction p. 62. — § 72. Summarische Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen p. 62.

Untersuchung auf Pflanzenschleim, Dextrin, Levulin, Triticin und Sinistrin p. 62. — § 73. Quantitative und qualitative Nachweisung des Pflanzenschleimes p. 62. — § 74. Pflanzeneiweiss und Tartrate als Beimengungen des Schleimniederschlages p. 63. — § 75. Inulin p. 63. — § 76. Dextrin, Levulin, Sinistrin, Triticin. Quantit. Bestimmung derselben p. 64.

Saponin und verwandte Körper p. 65. — § 77. Trennung derselben von Dextrin etc. p. 65. — § 78. Quantit. Bestimmung des Saponins p. 65. — § 79. Digitonin p. 67.

Untersuchung auf Säuren p. 67. — § 80. Fällung der Pflanzensäuren durch Bleiacetat p. 67. — § 81. Aepfel-, Fumar-, Oxal-, Trauben-, Citronen-, Aconit-, Weinsäure, Marattin p. 67. — § 82. Titrimetrische Bestimmung einer dieser Säuren. Freie und gebundene Säure. Mineralsäuren p. 68.

Untersuchung auf Glycosen, Saccharosen etc. p. 69. — § 83. Titrirung der Glycose nach Fehling. Gewichtsanalytische Glycosebestimmung mit Kupferoxyd p. 69. — § 84. Methode Knapps' und Sachsse's etc. p. 72. — § 85. Einfluss der Saccharosen auf den Ausfall der erwähnten Versuche p. 73. — § 86. Bestimmung von Saccharosen neben Glycosen p. 73. — § 87. Saccharose allein. Inversion derselben p. 74. — § 88. Qualitative Unterschiede zwischen Saccharosen und Glycosen p. 74. — § 89. Unterschiede der verschiedenen Glycosen und Saccharosen. Reindarstellung der Zucker p. 74. — § 90. Lösliche Modification der Arabinsäure, durch Alkohol nicht fällbare Eiweisssubstanzen p. 75. — § 91. Mannit und verwandte Körper p. 76.

Untersuchung auf in Wasser lösliche Eiweisssubstanzen, Ammoniak, Amide, Salpetersäure p. 77. — § 92. Quantitative und qualitative Bestimmung derselben. Mikrochemische Untersuchung. Protoplasma, Zellkerne, Krystalloide p. 77. — § 93. Bestimmung legumin- und globulinartiger Körper p. 78 — § 94 Pflanzenalbumin p. 78. — § 95. Summarische Bestimmungen in Wasser löslicher Eiweisssubstanzen, a. durch Tanninfällung p. 78. — § 96. b. durch Stickstoffanalyse p. 79. — § 97. Bestimmung des Ammoniaks p. 79. — § 98. Amidische Substanzen p. 82. — § 99. Bestimmung der Salpetersäure, a. nach Fr. Schulze p. 82. — § 100. b. nach Wulfert-Schloessing p. 84. — § 101. Sclerotin-, Cathartinsäure etc. p. 86.

Untersuchung auf Inulin p. 86. — § 102. Charakteristische Eigenschaften des Inulins und Inuloids p. 82.

VI. Untersuchung der in verdünnter Natronlauge löslichen Pflanzenbestandtheile. Metarabinsäure, Eiweisssubstanzen, Phlobaphene etc. p. 87.
§ 103. Methode der Extraction p. 87. — § 104. Untersuchung bei Gegenwart grösserer Mengen eiweissartiger Substanzen p. 87. — § 105. Fortsetzung p. 88. — § 106. Stickstoffhaltige Substanzen, welche auch durch verdünnte Natronlauge nicht aufgenommen werden p. 88. — § 107. Durch Säure nicht fällbare Schleim- und Eiweisssubstanzen, Phlobaphene p. 89. — § 108. Phlobaphene, Polyporsäure, Humussubstanzen p. 89.

VII. Untersuchung der in verd. Salzsäure löslichen Bestandtheile: Amylon, Pararabin, Calciumoxalat etc. p. 90.
§ 109. Methode der Extraction p. 90. — § 110. Bestimmung des Calciumoxalates p. 90. — § 111. Bestimmung von Calciumoxalat und Pararabin p. 91. — § 112. Pararabin allein p. 92. — § 113. Calciumoxalat und Stärkemehl p. 92. — § 114. Calciumoxalat, Pararabin und Amylon p. 92. — § 115. Untersuchung auf Amylon allein p. 92.

VIII. Ermittelung des Lignins und verwandter Stoffe, sowie des Zellstoffs p. 93.
§ 116. Lignin, incrustirende und Cuticular-Substanzen, Suberin p. 93. — § 117. Zellstoffbestimmung p. 94.

Rückblick p. 95.
§ 118. Bemerkungen über den vom Verf. empfohlenen Gang der Analyse p. 95. — § 119. Ausnutzung der erlangten Resultate p. 95.

Specialmethoden zur Bestimmung einzelner Pflanzenbestandtheile, Notizen und Ergänzungen zu den früher besprochenen Versuchen p. 97.

Fette und deren Bestandtheile, Cholesterin, Filicin etc. p. 97.
§ 120. Allgemeines über Fettbestimmung. Apparate zur Extraction der Fette

p. 97. — § 121. Verharzung der Fette p. 98. — § 122. Elaidinprobe p. 99. — § 123. Verhalten der fetten Oele gegen Schwefelsäure p. 100. — § 124. Gegen verschiedene andere Reagentien p. 100. — § 125. Freie Säuren als Beimengung von Fetten, qualitativ und quantitativ nachzuweisen p. 103. — § 126. Cholesterin in Fetten qualitativ und quantitativ zu ermitteln, Phytosterin, Filicin, Kosin, Euphorbon, Lactucon, Lactucerin, Echicerin, Cynanchocerin, Helenin, Cumarin, Melitotsäure, Styrol, Myroxocarpin, Diosmin, Kämpferid, Asaron, Angelicin, Anemonol, Capsicin, Capsaïcin, Amyrin, Bryoïdin p. 103. — § 127. Kautschouk p. 106. — § 128. Weiteres über Glycerinbestimmung p. 106. — § 129. Cetyl-, Cerotyl- und Melylalkohol, Ceroten, Pflanzenwachse verschiedener Abstammung, mikrochemische Untersuchung auf Wachs p. 107. — § 130. Bestimmung von Oelsäure, Leinölsäure, Laurinsäure, Trennung letzterer von Oel- und Myristinsäure, Trennung von Oel- und Stearinsäure p. 108. — § 131. Trennung von Fett- und Harzsäuren p. 110.

Chlorophyll und verwandte Körper p. 110.

§ 132. Chemisches über Chlorophyll p. 110. — § 133. Versuch einer quantitativen Bestimmung p. 112. — § 134. Erythrophyll und Chlorophyllan etc. p. 112. — § 135. Xanthophyll, Hypochlorin, Etiolin, Anthoxanthin p. 113.

Aetherische Oele, flüchtige Säuren etc. p. 114.

§ 136. Controleanalysen p. 114. — § 137. Versuche der Oelbestimmung mit Schwefelkohlenstoff p. 114. — § 138. Gemische von fettem und ätherischem Oel, Harzen etc. p. 115. — § 139. Flüchtige Säuren: Angelica-, Methylcroton-, Croton-, Caprin-, Capryl-, Oenanth-, Capron-, Baldrian-, Butter-, Propion-, Essig-, Ameisensäure. Trennung derselben p. 116. — § 140. Recognoscirung der flüchtigen Säuren mit Hülfe ihrer Sättigungscapacität etc. p. 117. — § 141. Prüfung äther. Oele auf optischem Wege, Löslichkeitsbestimmungen p. 117. — § 142. Farbenreactionen ätherischer Oele p. 118. — § 143. Apparat zur fractionirten Destillation der Oelgemenge p. 121. — § 144. Beispiele von Analysen ätherischer Oele p. 122.

Harze, Anthrachinonabkömmlinge, Gallussäure, Bitterstoffe etc. p. 123.

§ 145. Harzsäuren der Coniferen, Podocarpinsäure, Blattsäure, Mongumosäure, Päoniasäure, Chrysin etc. Wichtigere Methoden zur Isolirung der Harzsäuren p. 123. — § 146. Ueber die wichtigeren im Handel vorkommenden Harze, Bestimmung beigemengten ätherischen Oeles, Pflanzenschleimes etc. p. 127. — § 147. Paeoniofluorescin p. 138. — § 148. Anthrachinonabkömmlinge. Chrysophansäure, Chrysarobin, Emodin, Frangulinsäure, Alizarin, Purpurin, Sclererythrin, Ruberythrinsäure, Rhinacanthin, Alkannin, Bixin, Curcumin etc. p. 139. — § 149. Erkennung von Anthrachinonabkömmlingen p. 143. — § 150. Hämatoxylin, Brasillin, Santalin p. 144. — § 151. Gallussäure, Catechin, Brenzcatechin. Erkennung, quantitative Bestimmung etc. p. 144. — § 152. Quercitrin, Quercetin, Thujin, Rutin, Robinin, Luteolin, Gentisin, Podophyllumbest. p. 146. — § 153. Jalapin und verwandte Harzglycoside: Convolvulin, Tampicin, Turpethin etc. p. 147. — § 154. Santonin, quantitative Bestimmung p. 148. — § 155. Pikrotoxin, Digitalin, Digitoxin, Digitaleïn, Digitonin, Digitin, Coriamyrtin, Ericolin, Vanillin (quantitative Bestimmung), Ostruthiin, Peucedanin, Oreoselon, Athamanthin, Laserpitin, Cubebin, Betulin, Anacardsäure, Cardol p. 145. — § 156. Sonstige in Aether lösliche Bitterstoffe etc., darunter Absynthiin, Elaterin, Hopfenbitter, Meconin, Meconsäure, Methysticin, Quassin etc. p. 153. — § 157. Flechtensäuren und verwandte Substanzen: Roccella-, Lecanor-, Orsellin-, Gyrophora-, Parell-, Patellar-, Evern-, Evernin-, Usnin-, Carbusnin-, Vulpin-, Erythrin-, Betaërythrin-, Cetrar-, Lichenostearin-, Stictin-, Lobar-, Atranorsäure, Ceratophyllin, Pikroerythrin, Pikrolichenin, Variolinin, Zeorin, Sordidin, Calycin p. 155. — § 158. Orcin und Betaorcin. Quantit. Best. des Orcins p. 157.

Gerbsäuren p. 158.

§ 159. Constitution derselben p. 158. — § 160. Ist die Gerbsäure ein Glyco-

sid? Spaltungsproducte derselben, Phlobaphene p. 158. — § 161. Zersetzbarkeit der Gerbsäure p. 159. — § 162. Reindarstellung der Gerbstoffe p. 160. — § 163. In Wasser schwerlösliche Gerbsäuren: Erlen-, Hopfengerbstoff p. 161. — § 164. Vorkommen von zwei verschiedenen Gerbstoffen in demselben Pflanzentheil p. 161. — § 165. Notizen über die wichtigeren Gerbstoffe. Catechu-, Ratanhia-, Morin-, Kino-, Tormentill-, Bistorta-, Kastanien-, Gallus-, Sumach-, Myrobalanen-, Dividivi-, Bablah-, Ellagen-, Granat-, Thee-, Kaffee-, Eichen-, Weiden-, Ulmen-, Fichten-, Birken-, Acacien-, Filex-, China-, Chinova-, Ipecacuanha-, Leditann-, Nucitann-, Maté- und Celastrusgerbsäure p. 162.

Sonstige Glycoside p. 168.

§ 166. Cyclopin, Rhinanthin p. 168. — § 167. Löslichkeitsverhältnisse, Beschreibung der wichtigeren Glycoside. Amygdalin und Laurocerasin, quantitative Bestimmung derselben, Myronsäure, quantitative Bestimmung derselben, Sinalbin (und sulfocyansaures Sinapin), Menyanthin, Pinipikrin, Coniferin Kubels, Coniferin Tangels, Arbutin, Daphnin, Salicin, Populin, Benzohelicin, Philyrin, Phlorrhizin, Aesculin, Fraxin, Syringin, Globularin, Pittosporin, Samaderin, Colocynthin, Bryonin, Ononin, Apiin, Datiscin, Physalin, Dulcamarin, Hesperidin, Crocin, Glycyrrhizin, Panaquilon, Thevetin, Chamaelirin, Neriodorin und Neriodoreïn, Gratiolin, Paridin, Convallarin, Convallamarin, Helleborin und Helleboreïn, Scillaïn, Saponin, Digitonin, Senegin, Melanthin, Parillin, Sapogenin etc. Indican, Indigblau p. 169. — § 168. Nicht glycosidische Bitterstoffe, namentlich Cusparin, Chinovin, Cnicin p. 180. — § 169. Aloïne p. 181. — § 170. Carthamin p. 183.

Alkaloide p. 183.

§ 171. Farbenreactionen der wichtigeren Alkaloide p. 183. — § 172. Erkennung von Alkaloiden auf optischem Wege, Sublimation, Krystallisation etc. p. 186. — § 173. Gold- und Platindoppelchloride p. 186. — § 174. Weiteres über Titrirung mit Kaliumquecksilberjodid, Atropin, Hyoscyamin, Coniin, Strychnin und Brucin, Morphin, Narkotin, Chelidonin, Veratrin, Sabadillin und Sabatrin, Calabarin und Physostigmin p. 187. — § 175. Coniin mit Phosphormolybdänsäure bestimmt, Ermittelung des Pilocarpins. Anwendung von Phosphorwolframräure, Gerbsäure, Pikrinsäure bei der quantitativen Bestimmung p. 189. — § 176. Alkaloidbestimmung in Thee, Caffee, Guarana. Methode von Lieventhal und Claus p. 191. — § 177. Bestimmung des Theobromins in Cacao nach Trojanowsky und Wolfram p. 192. — § 178. Bestimmung des Piperins p. 193. — § 179. Acidimetrische Ermittelung von Nicotin p. 193. — § 180. Bestimmung des Coniins p. 194. — § 181. Trennung von zwei und mehr Alkaloiden. Jervin und Veratroïdin, Paricin, Narceïn und Narkotin, Morphin und Codeïn, Morphin und Narkotin, Strychnin und Brucin p. 194. — § 182. Trennung zweier Alkaloide durch ungleiches Verhalten gegen Lösungsmittel. Strychnin und Brucin, Colchicin und Colchiceïn, Cinchonin und amorphe Chinabase, Delphinin und Delphinoïdin, Morphin und Narkotin, Morphin, Kodeïn und Thebaïn, Delphinin, Delphinoidin und Staphisagrin p. 196. — § 183. Trennung von Chinin und Cinchonidin von anderen China-Alkaloiden, von Conchinin und Cinchonin, von Chinin und Cinchonidin, Strychnin und Brucin, Calabarin und Physostigmin, Chelidonin und Sanguinarin, Muscarin und Amanitin, Paytin etc. p. 198. — § 184. Trennung der wichtigeren China-Alkaloide p. 199. — § 185. Bestimmung von China-Alkaloiden durch Polarisation p. 203. — § 186. Seltener vorkommende China-Alkaloide. Aricin, Cusconin, Chinamin, Paricin, Paytin p. 204. — § 187. Bestimmung der wichtigeren Opiumalkaloide p. 204. — § 188. Methoden Procters, Prolius', Flückiger's p. 206. — § 189. Sonstige Alkaloide, Ergotinin und Pikrosclerotin, Curarin, Erythrophlöin, Lobeliin, Conessin oder Wrightin, Harmalin und Harmin, Surinamin, Aribin, Atherospermin, Rhoeadin, Violin, Bebeerin, Belladonnin, Cocaïn und Hygrin, Chlorogenin und Porphyrin, Corydalin, Cytisin, Ditamin, Geisso-

spermin, Aspidospermin, Dulcamarin, Glaucin, Fumarin u. A. p. 207. — § 190. Amanitin, Muscarin, Cholin, Betaïn p. 210. — § 191. Asparagin, quant. Best. desselben, Glutamin, quant. Best. desselben p. 211. — § 192. Leucin, Chenopodin, Tyrosin, Ratanhin p. 212.

Pflanzenschleim p. 213.

§ 193. Verschiedenheiten der in der Natur vorkommenden Schleim- und Pectinsubstanzen p. 213. — § 194. Modificirte Untersuchung auf Schleimsubstanzen p. 214. — § 195. Charakteristik des in Wasser löslichen Pflanzenschleimes (Arabin, Arabin- oder Gummisäure). Metarabinsäure p. 214. — § 196. Verhalten gegen Reagentien. Käufliche Gummisorten p. 216. — § 197. Trennung des Arabins von Dextrin, Glycosen, Saccharosen etc. p. 217.

Dextrin, Triticin, Sinistrin, Levulin p. 217.

§ 198. Unterschiede zwischen den vier erwähnten Kohlehydraten p. 217. — § 199. Alkoholate der vier Kohlehydrate. Zusammensetzung, quantitative Bestimmung derselben auf titrimetrischem Wege und durch Polarisation p. 218.

Glycosen p. 219.

§ 200. Qualitative Erkennung des Traubenzuckers, Unterschied von Rohrzucker, Milchzucker, Mannit p. 219. — § 201. Traubenzucker neben Dextrin zu bestimmen p. 220. — § 202. Dextrin neben Rohrzucker p. 220. — § 203. Glycosen neben Rohrzucker p. 220. — § 204. Qualitative und quantitative Bestimmung der Glycosen durch Gährung. Störungen des Versuches durch Antiseptica etc. p. 221. — § 205. Charakteristik des Trauben-, Frucht-, Invert-, Salicin-, Carraghenzuckers, Phlorose, Arabinose, Galactose p. 222. — § 206. Inosit, Sorbin, Eucalin, Nucit p. 224. — § 207. Saccharosen, Charakteristik des Rohr-, Milchzuckers, der Maltose, Melitose, Melezitose, Mycose p. 224. — § 208. Bestimmung der Glycosen und Saccharosen durch Polarisation p. 226. — § 209. Bestimmung von zwei neben einander vorhandenen Glycosen durch Titriren und Polarisation p. 227. — § 210. Rohr- und Invertzucker neben einander bestimmt p. 228. — § 211. Bestimmung von drei Zuckern in einer Flüssigkeit p. 229. — § 212. Mannit, Dulcit (Melampyrit), Isodulcit (Rhamnodulcit), Hesperidinzucker, Sorbit p. 229. — § 213. Mannitan, Quercit, Pinit, Abietit p. 230.

Säuren p. 230.

§ 214. Reactionen der Aepfelsäure, Trennung derselben von Oxal-, Wein-, Citronen-, Bernstein-, Gallus-, Gerb-, Benzoë-, Essig-, Ameisensäure p. 230. — § 215. Citronensäure als Barytsalz quantitativ bestimmt p. 231. — § 216. Qualitative Reactionen derselben. Aconitsäure p. 231. — § 217. Weinsäure als saures Kaliumsalz bestimmt p. 232. — § 218. Weinsäure und Citronensäure neben einander bestimmt, Trennung von Aepfel-, Oxal-, Phosphor- und Schwefelsäure. Traubensäure p. 232. — § 219. Oxalsäure, Trennung von Wein- und Citronensäure. Isolirung aus Calciumoxalat p. 234. — § 220. Bernsteinsäure. Trennung von Oxal-, Wein-, Citronensäure p. 235. — § 221. Fumar- und Maleïnsäure, Chinasäure, Rubichlorsäure p. 236. — § 222. Milchsäure p. 237. — § 223. Glycolsäure p. 238.

Eiweisssubstanzen etc. p. 238.

§ 224. Berechnung der Albuminsubstanzen aus dem Stickstoffgehalt p. 238. § 225. Wiederholung der Leguminbestimmung p. 239. — § 226. Fortsetzung (Caseïn, Glutencaseïn, Fibrin), Globulin p. 239. — § 227. Vitellin p. 240. — § 228. Myosin p. 240. — § 229. Titriren von Albuminsubstanzen durch Tanninlösung p. 241. — § 230. Vergleichung mit der Coagulationsprobe. Fermentkörper. Diastase, Invertin, Emulsin, Myrosin, Papayotin etc. p. 242. — § 231. Eiweissbestimmung mit Kupferacetat p. 243. — § 232. Durch Bleiacetat p. 244. — § 233. Bestimmung der Eiweisssubstanzen bei Extraction mit verd. Säure, assimilirbare Stickstoffverbindungen p. 244. — § 234. In Weingeist lösliche Proteïnsubstanzen, Glutenfibrin, Gliadin, Mucedin p. 245.

— § 235. Eigenschaften des Glutenfibrins, Gliadins, Mucedins p. 246. — § 236. Kleber und dessen Bestimmung p. 247. — § 237. Eiweisssubstanzen neben Metarabinsäure etc. p. 247. — § 238. In Wasser, verd. Säuren und Alkalien unlösliche Stickstoffverbindungen p. 248.

Aminverbindungen p. 248.

§ 239. Unterscheidung von Monaminen, Diaminen etc. p. 248. — § 240. Trennung von Aethyl- und Methylamin von den entsprechenden Di- und Triaminen p. 249. — § 241. Approximative quantitative Bestimmung von Amiden p. 249. — § 242. Cathartinsäure, Sclerotinsäure, Scleromucin. Werthbestimmung der Rhabarber p. 251.

Stärkemehl, Lichenin, Holzgummi etc. p. 253.

§ 243. Bestandtheile des Stärkekornes p. 253. — § 244. Jodbläuende Bestandtheile der Zellwand. Flechtenstärke p. 254. — § 245. Lichenin und Gelose p. 255. — § 246. Holzgummi p. 259.

Zellstoff, Lignin und verwandte Körper p. 256.

§ 246. Arbeiten von Fremy und Terreil über Zusammensetzung des Holzgewebes. Cuticular- und incrustirende Substanzen, versch. Cellulosemodificationen p. 256. — § 247. Lignin (Vasculose, incrust. Subst.), Suberin, Glycolignose, Glycodrupose p. 256. — § 248. Hat Zellstoff stets die gleiche Zusammensetzung? p. 260. — § 249. Ungleiche Eigenschaften der verschiedenen Zellstoffformen p. 260. — § 250. Rohfaser und deren Bestimmung p. 261.

Procentische Zusammensetzung der besprochenen Pflanzenbestandtheile p. 262.

Zusammensetzung der wichtigeren Pflanzenbestandtheile, nach dem Kohlenstoffgehalt geordnet p. 271.

Alphabetisches Register p. 278.

Einleitung.

§ 1. Es wird nicht selten als eine der schwierigsten Aufgaben, welche dem Chemiker gestellt werden können, bezeichnet, Pflanzen oder Pflanzentheile einer genauen qualitativen und quantitativen Analyse zu unterwerfen. Mit Recht wird dabei auf die grosse Anzahl der in der Natur vorkommenden Pflanzenspecies, auf die grosse Mannigfaltigkeit und den Reichthum derselben in Bezug auf chemische Bestandtheile, auf die Thatsache, dass fast jede gut ausgeführte Analyse einer sonst noch nicht untersuchten Pflanze neue, nicht gekannte Producte liefert, aufmerksam gemacht. Es wird auch mit Recht hervorgehoben, dass die Pflanzenanalysen sich gegenüber den Analysen mineralischer Substanzen insofern anders gestalten, als man bei diesen letzteren häufig nur die vorhandenen Elemente als solche oder gewisse ihrer einfacheren leicht erkennbaren Verbindungen abzuscheiden und eventuell zu wägen oder messen braucht, während wir bei Pflanzenanalysen viel häufiger die näheren Bestandtheile selbst abzuscheiden und dann zu recognosciren, resp. zu wägen oder messen haben. Alle diese Behauptungen haben ihre volle Richtigkeit, es ist auch weiter durchaus berechtigt, auf die grosse Leichtzersetzlichkeit vieler Pflanzenbestandtheile und auf die Fehler, welche dadurch nicht nur für die Bestimmung dieser letzteren, sondern auch für diejenige der sie begleitenden Stoffe erwachsen können, desgleichen auf mancherlei andere Schwierigkeiten der Pflanzenanalyse hinzuweisen. Für nicht berechtigt halte ich es aber, wenn man sich durch alle diese Umstände davon abhalten lässt, solche für wissenschaftliche Botanik und Chemie, für Medicin, Pharmacie, Diätetik, Landwirthschaft etc. gleich wichtigen Untersuchungen auszuführen. In der Hoffnung, dass durch systematische Zusammenstellung der bisher ersonnenen Untersuchungsmethoden, mögen diese nun auf die Bestimmung eines einzelnen Pflanzenbestandtheiles abzielen, oder mögen sie die Ermittelung mehrerer in einer Pflanze vorhandenen Substanzen zum Zweck haben, Einzelne sich zu Arbeiten auf diesem sehr vernachlässigten Gebiete der Chemie werden anregen lassen, habe ich mich zur Abfassung dieses Buches entschlossen. Ich hoffe, in demselben den Beweis liefern zu können, dass wir für manche Einzelbestimmungen Methoden zur Verfügung haben, welche hinter

den Bestimmungsweisen mineralischer Bestandtheile in Bezug auf Genauigkeit nicht sehr weit zurückstehen, dass wir auch für die Untersuchung aller wichtigeren, in einer Pflanze vorkommenden Constituentien häufig mittelst der jetzt zur Verfügung stehenden Methoden schon recht brauchbare Resultate erlangen können. Ich hoffe, namentlich auch das Factum klar legen zu können, dass sich unsere Pflanzenanalysen insofern sogar in einem Vortheil gegenüber den Mineralanalysen befinden, als bei letzteren, wenn es sich um Mischungen oder Conglomerate mehrerer chemischen Individuen handelt, oft ein weniger befriedigender Einblick in die Constitution erlangt werden kann, wie bei ersteren. Die Elemente, welche einen Granit zusammensetzen, kann die Mineralanalyse leicht ermitteln, in welcher Menge aber jedes Einzelmineral, welches im Granit vorhanden ist, hier vorkommt, das ist sehr schwer genau festzustellen. Dadurch, dass wir bei Pflanzenanalysen von vorn herein das Bestreben haben, die einzelnen in ihnen vorhandenen chemischen Individuen von einander zu sondern, dadurch, dass wir verschiedene Lösungsmittel besitzen, mit denen wir häufig dieser Aufgabe gerecht werden können, dadurch sind wir bei Pflanzenanalysen den Mineralchemikern gegenüber im Vortheil.

§ 2. Die Aufgaben, welche ich mir für diese Schrift gestellt habe, sind folgende:

Aufstellung eines Ganges der Analyse, welchen man zu qualitativer und quantitativer Untersuchung sowohl schon in Bezug auf ihre chemische Constitution bekannter Pflanzentheile, als auch solcher Pflanzen verwenden kann, die bisher noch nicht chemisch zerlegt waren.

Anleitung zu qualitativer und quantitativer Ermittelung der einzelnen wichtigeren bisher bekannt gewordenen Pflanzenbestandtheile.

Dass ich bei dieser Gelegenheit nach Möglichkeit auch die Frage berücksichtigen werde, in welchem Theile des Pflanzengewebes sich die einzelnen Bestandtheile vorfinden und zu diesem Zwecke der mikro-chemischen Analyse Rechnung zu tragen gedenke, brauche ich wohl kaum besonders anzugeben.

In Bezug auf die Eintheilung dieser Schrift will ich voraussenden, dass ich bei dem zunächst vorzuführenden Gange der Analyse die qualitative und quantitative Ermittelung der wesentlicheren Pflanzenbestandtheile nicht von einander trennen werde. Ich beabsichtige als wesentliches Princip derselben die Art der Abscheidung zu benutzen und gruppire demnach zunächst die Pflanzenbestandtheile derart, dass alle durch gleiche Hülfsmittel zu isolirenden Substanzen berücksichtigt werden, wobei die allgemeinen Methoden der Abscheidung selbst beleuchtet werden sollen. Innerhalb der Hauptgruppen werde ich dann wieder Unterabtheilungen solcher Körper aufnehmen, für deren Isolirung dieselbe

Specialmethode brauchbar ist, welche letztere gleichfalls eine Besprechung finden wird.

Die wichtigeren Eigenthümlichkeiten der einzelnen in die verschiedenen Gruppen gehörenden Körper, desgleichen Specialmethoden für die Bestimmungen einzelner derselben habe ich z. Th. in den zweiten Hauptabschnitt verwiesen, dessen Anordnung so eingerichtet ist, dass er als Ergänzung sich eng an den ersten anschliesst. Durch diese Behandlung des Stoffes hoffe ich am leichtesten Wiederholungen zu vermeiden und namentlich solche Analysen, bei denen a priori nicht bekannt ist, was gefunden werden muss, erleichtern zu können. Es wird sich demnach als leitender Faden durch das Werk ein Gang der Analyse ziehen, welcher auf die wichtigeren Pflanzenbestandtheile Rücksicht nimmt.

§ 3. So lange man sich mit der Analyse von Pflanzen beschäftigt hat, hat es immer als wesentlicher Grundsatz gegolten, die Trennung der in der Pflanze vorhandenen Bestandtheile, soweit möglich, mit Hülfe verschiedener Lösungsmittel auszuführen. Auch ich schliesse mich diesem Gebrauche, welcher sich in der That vielfach als zweckmässig bewährt hat, an. Ich bin auch mit Denjenigen gleicher Meinung, welche empfehlen, so lange es irgend sich machen lässt, nur möglichst indifferente Lösungsmittel zu benutzen. Wenn ich bisher bei den von mir ausgeführten Pflanzenanalysen von meinen Vorgängern abwich [1]), so geschah das einmal, indem ich die Zahl der Lösungsmittel vermehrte, dann aber auch indem ich die Reihenfolge, in welcher ich die Lösungsmittel wirken liess, variirte. Ich werde später zeigen, dass dies auf den Ausfall einer Analyse grossen Einfluss haben kann.

Aus dem eben Gesagten geht hervor, dass die Hauptgruppen, in welche ich den zu bearbeitenden Stoff einzutheilen beabsichtige, durch das Verhalten der Pflanzenbestandtheile gegen Lösungsmittel bedingt sind.

Bevor ich zu dem eigentlichen Gang der Untersuchung übergehe, lasse ich zunächst einen Abschnitt folgen, in welchem ich einige allgemeine Regeln für die Pflanzenanalyse zusammenstelle.

[1]) Ich mache hier namentlich auf Rochleder's „Anleitung zur Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen" (Würzburg 1858) aufmerksam, die ich als auf diesem Gebiete bahnbrechend ansehe. Siehe weiter Wittstein „Anleitung zur chemischen Analyse von Pflanzentheilen" (Nördlingen 1868) und deren englische Uebersetzung von Baron von Mueller „The organic constituents of Plants and veget. Substances and their chem. Analysis" (Melbourne 1878), Arata „Guja parael Análysis immediato de dos Vejetales" (Buenos Aïres 1869) und Parsons Aufsatz im Amer. chem. Journ. of Vol. 1. No. 6.

Gang der Analyse auf die wichtigeren Pflanzenbestandtheile.

I.

Vorbereitende Operationen. Trocken- und Aschenbestimmung.

§ 4. In der Mehrzahl der Fälle liegen uns zur Analyse bereits getrocknete Pflanzentheile vor, bei denen wir nur noch die geringen Mengen von Feuchtigkeit berücksichtigen können, welche beim Aufbewahren an der Luft aus dieser in Folge der Hygroskopizität des Pflanzengewebes aufgenommen worden sind. Ich kann nur rathen, in diesem Falle nur mit einer kleinen Menge des Materiales eine Trockenbestimmung vorzunehmen, zu welcher in den meisten Fällen die Temperatur von 110° ausreichen wird. Nicht empfehlen möchte ich das Material, mit welchem die in den folgenden Abschnitten zu besprechenden Untersuchungen ausgeführt werden sollen, zu entwässern, weil bei dem Austrocknen bei 100 bis 110° schon eine Anzahl leichtzersetzlicher Pflanzenbestandtheile eine chemische Veränderung erfährt. Es wird genügen, dass man mit einer kleinen Probe von ca. 2—5 g die Trockenbestimmung ausführt, d. h. so lange bei der oben bezeichneten Temperatur erwärmt, bis kein weiterer Gewichtsverlust constatirt werden kann, und später die bei den sonstigen Bestimmungen ermittelten Werthe auf Grundlage ersterer auf wasserfreie Substanz berechnet [1]).

---

[1]) Einen Apparat zur Darstellung von Trockensubstanz für agriculturchemische Analysen beschrieb Hugo Schulz in den Landw. Versuchsstat. B. 9, p. 213, einen Apparat zur schnellen Wasserbestimmung in hygroskopischen organischen Substanzen, Gawalovski in der Ztschr. f. anal. Chemie. B. 13, p. 267 (1874). — Bei Bestimmung der Trockensubstanz in zuckerreichen Früchten wie Aepfeln etc. empfiehlt Tschaplowitz ib. Jg. 19 — 1880, p. 243 zunächst die Schnitzel mit 10—20% Aether haltendem abs. Alkohol zu extrahiren, das darin Unlösliche bei 100—110° zu trocknen und das nach Verdunsten des erstbezeichneten Auszuges bleibende Residuum nach dem Erwärmen auf 85 bis 90° dem Trockenrückstande zuzurechnen. — Siehe auch Reischauer im Jahresb. f. Pharm., Jg. 1867, p. 8, Schoonbroodt ib., Jg. 1869, p. 9. Letztere Arbeit illustrirt ausserdem die Verschiedenheiten der Zusammensetzung, welchen man bei frischen und getrockneten, bei rasch und langsam getrockneten Pflanzentheilen begegnen kann.

Die Portion, welche zur Ermittelung der Trockensubstanz gedient hat, kann man später noch zu einer summarischen Aschenbestimmung verwerthen.

§ 5. Hat man frische Pflanzen oder Theile derselben zu untersuchen, so wird es in vielen Fällen, wenigstens wenn quantitativ geprüft werden soll, zu empfehlen sein, auch dies Material zunächst zu trocknen, oder es wird letzteres doch für die Portionen desselben nothwendig, welche später mit Petroläther, Aether, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln behandelt werden sollen. Man wird hier gleichfalls gut thun, mit einer kleinen Menge des Materiales eine genaue Feuchtigkeitsbestimmung vorzunehmen, bei welcher man zweckmässig die Temperatur erst sehr allmälig auf 100° und 110° steigert. Die grössere Menge des Materiales wird man in der Regel bei nicht über 30° soweit wie möglich entwässern und, sobald sie sich bequem pulvern lässt, das Erwärmen unterbrechen. Die Menge von Feuchtigkeit, welche so in dem Pflanzengewebe zurückbleibt, ermittelt man gleichfalls in einer kleinen Portion durch eine besondere Trockenbestimmung. Beim Trocknen fleischiger Früchte oder Wurzeln etc. hüte man sich davor, dieselben zu sehr zu verkleinern und Blätter, welche nicht sehr fleischig sind, braucht man gar nicht zu zerkleinern. Es ist sehr zu empfehlen, möglichst wenig der Zellmasse durch Zerschneiden etc. von ihren natürlichen Bedeckungen zu entkleiden, weil dadurch nur den Atmosphärilien die Einwirkung auf zersetzliche Bestandtheile des Objectes erleichtert wird. Bei sehr zuckerreichen Substanzen thut man besser, die für die Zuckerbestimmung dienenden Portionen gar nicht zu trocknen, sondern frisch zu untersuchen. Gleiches gilt von solchen Objecten, welche sehr reich an ätherischem Oel sind, oder welche flüchtige Schärfen etc. enthalten; ich werde später zeigen, dass sich diese Substanzen oft recht gut aus den frischen Pflanzen abscheiden und bestimmen lassen. Selbstverständlich muss die anderweitig gefundene Menge dieser Substanzen von dem Resultat der Trockenbestimmung später in Abzug gebracht werden.

§ 6. Höchst wichtig ist es, dass das Material, welches den einzelnen Bestimmungen unterworfen werden soll, möglichst gleichmässig gemischt und auf das allerfeinste gepulvert in Anwendung kommt. Man kann behaupten, dass die grössten Fehler, welche bei Pflanzenanalysen gemacht werden, darin ihren Grund haben, dass das Material nicht fein genug zerkleinert war. Oelbestimmungen, die man mit Aether oder Petroläther ausführt, differiren oft um mehrere Procente, weil diese Flüssigkeiten nicht in die Zellen eindringen und nur das auf der Oberfläche der einzelnen Stückchen des Objectes Befindliche in Lösung bringen. Es ist allerdings oft recht schwer, einen zu analysirenden Pflanzentheil in staubfeines Pulver zu verwandeln, es

muss aber doch auf das allernachdrücklichste gerathen werden, hier keine Mühe zu scheuen. Hat man mit sehr harten Substanzen wie Saamen und dergleichen zu thun, so nützt es hier mitunter, diese völlig bei 100—110° auszutrocknen, bevor man sie pulvert. So kann man z. B. ein recht feines Pulver aus Kaffeesaamen herstellen, namentlich wenn man das Pulvern unter Zusatz einer bekannten Menge von Glaspulver oder scharfkantigem, zuvor mit Salzsäure ausgezogenen Sandes (im Achatmörser) vornimmt. Mitunter ist es zweckmässig, härtere Gegenstände zuerst auf einer feinen Reibe zu zerkleinern und dann das Pulvern, wie oben angegeben, vorzunehmen. Auch zähe Substanzen, desgleichen solche, welche man frisch untersuchen will, werden meistens in dieser Weise recht gut vorbereitet. Bei fettreichem Material kann es nützlich sein, nach der ersten Extraction des Pulvers mit Petroläther etc. wieder zu trocknen, nochmals zu zerreiben und die Extraction zu wiederholen.

§ 7. In Bezug auf die summarischen Aschenbestimmungen, welche man in der Regel bei Pflanzenanalysen vornimmt, kann für die Mehrzahl der Objecte auf die allgemein bekannten Untersuchungsmethoden hingewiesen werden. Für solche Pflanzentheile, welche sehr schwer verbrennen, ist zu empfehlen, nach geschehener Verkohlung erkalten zu lassen, dann so fein wie möglich zu pulvern und nun erst weiter zu erhitzen, indem man durch eine oberhalb der Platinschale angebrachte weite Cylinderröhre für starken Luftzug Sorge trägt. Sollte bei Anwesenheit leichtschmelzbarer Salze auch so eine vollständige Verbrennung nicht erreicht werden, so nützt es oft, die wieder erkaltete Masse mit etwa gleichem Gewicht Ammoniumnitrat zu mengen und mit diesem zu erhitzen. Man kann auch die kohlige Masse mit einer gewogenen Menge Eisenoxyd mischen und mit diesem das Glühen fortsetzen [1]).

Nachdem die Asche gewogen worden, hat man die Quantität der in ihr vorhandenen Kohlensäure zu ermitteln und diese von der Gesammtasche in Abzug zu bringen. Die Kohlensäure ist ja eben ein Rest der verbrannten organischen Substanzen, deren Menge anderweitig festgestellt werden soll. Ebenso ist es zweckmässig, die Asche auf etwa beigemengten Sand zu untersuchen, wie man endlich, falls man überhaupt auf eine vollständige Aschenanalyse verzichten will, gut thut, wenigstens die Gesammtmenge der Phosphorsäure und des Kalis quantitativ zu bestimmen. (Siehe auch § 82.)

---

[1]) Vergleiche auch Bornträger in der Zeitschr. f. anal. Chemie. B. 17, p. 440 (1878).

II.

Untersuchung der in Petroläther löslichen Substanzen: ätherische und fette Oele, Wachs etc.

§ 8. Den Petroläther habe ich für Pflanzenanalysen in Vorschlag gebracht, weil derselbe die meisten ätherischen und fetten Oele verhältnissmässig gut in Lösung bringen kann, die meisten Harze und verwandte Stoffe aber, welche bei Anwendung von Aether gleichfalls gelöst werden, nicht aufnimmt. Wir haben demnach in ihm ein Mittel, um Bestimmungen der ätherischen und fetten Oele in den meisten Fällen genauer als mit dem früher angewendeten Aether zu bewerkstelligen. Ein anderer Vortheil des Petroläthers vor diesem besteht darin, dass bei Substanzen, welche reich an löslichen Eiweisssubstanzen sind, der Petroläther keine Coagulation der letzteren veranlasst. Da es zweckmässig ist, lösliche Albuminsubstanzen aus einem zuvor entfetteten Objecte für die quantitative Bestimmung zu extrahiren, so lässt sich ein Theil oder der ganze Rückstand der Petrolätherauszüge sehr gut für diesen Zweck verwenden.

Hauptbedingung für eine erfolgreiche Verwendung des Petroläthers ist übrigens, dass derselbe sehr leichtflüchtig ist. Man muss sich das Präparat durch mehrmalige fractionirte Destillation reinigen und darauf achten, dass es keine über 45° siedenden Bestandtheile enthält. Zweckmässig ist es ferner, die Destillation des Petroläthers über Fett (Schweinefett) vorzunehmen und ihm so stärker riechende Verunreinigungen zu entziehen.

§ 9. Dass die mit Petroläther zu extrahirenden Pflanzentheile auf das feinste gepulvert sein müssen, ist schon in § 6 angegeben worden. Man thut gut, bei Extraction von solchen Pflanzentheilen eine genau bekannte Menge des Petroläthers, etwa das 5- bis 10fache von der Menge des Pflanzentheiles, oder noch besser auf 1 g des Objectes 10 CC Petroläther anzuwenden und das Gefäss, in welchem man den Auszug anfertigen will — man nimmt dazu schmale cylindrische Gläser mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln — gleich nach dem Aufgiessen des Petroläthers zu tariren, resp. wenn das Glas eine Theilung besitzt, sich zu merken, bis zu welchem Theilstrich die Flüssigkeit reicht. Man kann dann nach etwa achttägiger Maceration, während welcher man täglich einige Male gut durchschüttelt, bevor man den Auszug weiter verarbeitet, wiederum durch Verdunstung etwa verlorenen Petroläther ersetzen. Hat man dies gethan, so braucht man später mitunter nur einen bekannten Antheil des Auszuges zu verdunsten und aus dem Gewichte seines Rückstandes die Menge der aufgenommenen

Pflanzenbestandtheile zu berechnen [1]). Nicht selten wird sich beim Stehen die Flüssigkeit so vollständig klären, dass man sich das Filtriren sparen und geradeswegs mit der Pipette eine bestimmte Menge des Auszuges herausnehmen kann, die man dann verdunstet und deren Rückstand man ermittelt [2]). Namentlich, wenn das Untersuchungsobject ätherisches Oel enthält, ist diese Modification des Verfahrens sehr zu empfehlen, denn hier kommt es besonders darauf an, alles Auswaschen, überhaupt Alles zu vermeiden, was die Auszüge allzusehr verdünnt. Je concentrirter der mit Petroläther angefertigte Auszug ist, um so besser gelingt die gewichtsanalytische Bestimmung des äth. Oeles. Will oder muss man den Auszug filtriren und den Rückstand nachwaschen, so muss das natürlich auf gut abgeschliffenem Trichter, den man sorgfältig bedeckt hält, geschehen.

Zum Verdunsten der fetthaltenden Petrolätherauszüge darf man keine Porcellan- oder uhrglasförmigen Platin- oder Glasschalen anwenden, weil hier durch Capillarität der Schalenwandung leicht Verluste eintreten. In der Regel wird man mit Vortheil parallelwandige Glasschälchen benutzen, welche man nach oben gut abschleift und für welche man als Deckel eine mattgeschliffene Glasplatte benutzt. Ist zu befürchten, dass es sich bei einer Fettbestimmung um ein schnellverharzendes Oel handelt, so verdunstet man den Petrolätherauszug in einer tarirten Kochflasche, welche man in warmes Wasser legt und durch welche man einen Strom von Kohlensäure leitet. (Siehe übrigens § 138.) Bei Gegenwart von ätherischem Oel kann man zwar auch flache schalenförmige Verdunstungsgefässe anwenden, welche sich später zwischen Klammergläsern auf die Wage bringen lassen, sie müssen dann aber während der Verdunstung des Petroläthers auf eine zweite grössere Schale gestellt werden. Besser ist es auch hier, die erstbeschriebenen parallelwandigen Gläser zu benutzen.

§ 10. Hat man frische, sehr aromatische Pflanzentheile zur Untersuchung erhalten, so kann man diese, wie schon in § 5 bemerkt wurde, ohne vorheriges Trocknen [3]) untersuchen

---

[1]) Ein kleiner Fehler entsteht hierbei für die Berechnung dadurch, dass ja das Volum der Flüssigkeit durch das gelöste Oel vermehrt wird. In der Regel wird derselbe so klein sein, dass man ihn vernachlässigen kann. Will man ihn aber in Rechnung bringen, so hat man dazu nach Wägung des Oelrückstandes Gelegenheit, da wir wissen, dass das specifische Gewicht der bisher untersuchten fetten Oele zwischen 0,91 und 0,925 liegt.

[2]) Selbst wenn man bei Fettbestimmungen, wie das z. B. häufiger bei Untersuchung von Saamen geschieht, durch Stehenlassen keinen klaren Petrolätherauszug erhält, ist es zweckmässiger, den letzteren mit der Pipette abzumessen, auf das Filter zu bringen und dieses sowie den unteren Theil des Trichters (äusserlich) mit Petroläther abzuspülen, als dass man den Auszug erst filtrirt und dann einen Theil desselben zur Verdunstung abmisst.

[3]) Ueber sog. Diätheralyse siehe Legrip in der Union pharm. V. 6, p. 65 (1876).

und zwar in der Art, dass man durch Zerreiben und Quetschen möglichst verkleinert, dann in einen kleinen Deplacirungsapparat bringt und nun mit der möglichst kleinen Menge von Petroläther, resp. Aether, der zu diesem Zwecke vielleicht noch vorzuziehen wäre, zunächst das dem Pflanzentheile eigenthümliche Wasser, dann aber durch nachgefülltes Wasser den Aether oder Petroläther selbst wieder deplacirt. Letztere Flüssigkeiten sowie das Wasser fängt man in einer graduirten, mit gut schliessendem Glashahn und langer schmaler Spitze ausgestatteten Burette auf, lässt beide Flüssigkeiten sich soweit möglich von einander trennen und nimmt dann, nachdem man die Gesammtmenge des Aethers oder Petroläthers genau abgelesen hat, einen bekannten Theil desselben zur Verdunstung. (Siehe weiter § 22 ff.)

Untersuchung der Fette.

§ 11. Wir wollen nun zunächst den einfacheren Fall ins Auge fassen, dass nämlich der Petroläther (Aether) nur Fett aber kein ätherisches Oel aufgenommen hat. Erkannt wird dies daran, dass der Auszug und sein Rückstand wenig oder nicht gefärbt sind, und dass der Rückstand, welcher bei Verdunstung des Petroläthers hinterbleibt, wenn dies bei Zimmertemperatur geschah, in dem Moment, wo der letzte Antheil des Lösungsmittels sich verflüchtigt, keinen aromatischen Geruch verbreitet. Dass es sich hier um Fette handelt, sehen wir daran, dass ein Tropfen des Auszuges bei Verdunstung auf blaugefärbtem Postpapier einen Fettflecken hinterlässt, welcher sich ziemlich gleichmässig über die ganze betroffene Papierfläche ausbreitet.

Unter dem Mikroskop erkennt man bei Untersuchung von Pflanzentheilen das Fett in Form von stark lichtbrechenden Tröpfchen, welche sich in Petroläther, Aether, Schwefelkohlenstoff auflösen und die durch verdünnte Natronlauge verseift werden. Es ist aber für den Fall, dass man frische Pflanzentheile untersucht, anzurathen, den Schnitt mit nicht zu wenig Wasser zusammenzubringen. Concentrirte Lösungen von Zucker und verwandten Substanzen sind im Stande Oel aufzulösen und aus solchen Lösungen wird dasselbe durch grösseren Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass mitunter im Zellsafte frischer Pflanzentheile das Oel mit Hülfe von Kohlehydraten gelöst vorliegt und dass man es erst durch Wasser abscheiden muss, um es sichtbar zu machen. Auch für den Fall, dass man einmal den ausgepressten Saft frischer Pflanzentheile oder sehr concentrirte, wässerige Auszüge zu untersuchen hat, möge man die beschriebene Eigenthümlichkeit der Fette im Auge haben.

Zur summarischen Bestimmung des Fettes lässt man in diesem Falle den Verdunstungsrückstand einer bekannten Menge

des Auszuges, resp. des ganzen Auszuges, so lange bei 100° erwärmen, bis derselbe ein constantes Gewicht angenommen hat und notirt dann das letztere. Weiteres über die Fettbestimmung und namentlich die dabei zu verwendenden Apparate siehe in § 120. Vergl. auch § 36.

Den gewonnenen Fettrückstand kann man später eine zeitlang aufbewahren, um zu sehen, ob derselbe allmälig ganz oder theilweise erstarrt. Man kann auch die Löslichkeit des Fettrückstandes in absolutem Alkohol, Weingeist von 95% oder 90% etc., prüfen und sehen, ob hier nicht freie Fettsäuren, Cholestearin, harzige Stoffe, Kautschouk oder dergl. isolirt werden können. (Vergl. § 125, 126, 127 und 130.) Desgleichen kann man constatiren, dass das Fett sich leicht oder schwer verseifen lässt, dass die Seife weich oder hart, dass sie farblos oder gefärbt, dass bei der Seifenbildung Glycerylhydrat abgeschieden worden, das Fett also Glyceride enthält (conf. § 13), dass das Fett an der Luft leicht oder schwer verharzt (§ 121). Endlich kann man die Schmelz- und Erstarrungstemperaturen ermitteln. Siehe hierüber weiter in § 17.

§ 12. Will man sich genaueren Einblick in die Zusammensetzung des Fettes erwerben, so bedarf es zu diesem Zwecke grösserer Mengen desselben, die man, je nach der Beschaffenheit des Pflanzentheiles und je nach dem grösseren oder geringeren Oelgehalt des letzteren, entweder gleichfalls durch Extraction oder durch Auspressen und dann folgende Extraction sich darstellen kann.

Mit einem Theile dieses Fettes kann man nun gleichfalls zunächst noch einige qualitative Versuche vornehmen. Handelt es sich um ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Oel, so ist zu versuchen, dasselbe durch Einwirkung von salpetriger Säure zum Erstarren zu bringen. Gelingt dieser Versuch, so wäre damit die Gegenwart der Oelsäure (§§ 19 und 130) oder einer ihr nahverwandten Substanz, welche in die Elaïdinmodification übergeführt werden kann, bewiesen (§ 122). In diesem Falle wird sich das Oel wahrscheinlich beim Mischen mit $^1/_5$ Vol. conc. Schwefelsäure nicht stark erhitzen, während Verbindungen der austrocknenden Leinölsäure (§ 130) und ihrer Verwandten in der Regel unter diesen Umständen bedeutende Wärmemengen frei werden lassen (vergl. § 123). Zum Vergleiche kann man hier neben den Versuchen mit dem fraglichen Oele solche mit gleichen Mengen Leinöl und Mandel- oder Provenceöl unternehmen. Man beachte auch, ob auf Zusatz der ersten Tropfen der Schwefelsäure eine Färbung des Oeles wahrnehmbar wird, und kann in diesem Falle auch eine Wiederholung des Versuches mit einer kleinen Menge des Oeles, der man einige Tropfen syrupdicker Phosphorsäure zusetzt, unternehmen. Desgleichen kann man prüfen, wie sich das Oel gegen syrupdickes Antimonchlorid verhält, wie Salpetersäure (ca. $^1/_3$ bis 1 Vol.) von 1,3 spec. Gewicht, allein oder

combinirt mit etwas Zuckerpulver, auf das Oel wirkt. Auch das Verhalten gegen conc. Lösung von Calciumbisulfuret, gegen conc. Borax- und Chlorkalklösung kann zur Charakteristik einzelner Oele verwendet werden. (Siehe hierüber § 124.) Endlich kann man versuchen, ob das Oel beim Kochen mit gepulvertem Bleioxyd leicht oder schwer ein Pflaster bildet und ob dieses weich oder hart wird, ob es in Aether löslich oder unlöslich ist.

Ist ein Fett bei gewöhnlicher Temperatur starr, so kann man eine Portion desselben schmelzen und auch hier die zuletzterwähnten Versuche mit Säuren, Basen etc. anstellen. Ausserdem ist zu prüfen, ob es sich leicht oder schwer in Aether löst und bei welcher Temperatur eventuell eine warm bereitete Lösung in 2 Theilen Aether wiederum feste Massen abscheidet.

Findet bei dem aus einem Pflanzentheile isolirten Fettgemenge bei mehrtägigem Stehen in Zimmertemperatur eine partielle Abscheidung starren Fettes statt, so kann dieses durch Filtriren und Abpressen von dem flüssigen Oelantheile getrennt und gesondert weiter verarbeitet werden.

§ 13. Bekanntlich sind die in der Natur vorkommenden Fette fast stets Gemenge verschiedener Glyceride oder Ester. Will man ermitteln, welche verschiedenen Bestandtheile ein Fett zusammensetzen, so hat man grössere Mengen desselben (250—500—1000 g) mit Natronlauge von 1,25—1,3 zu verseifen und nachdem man sich überzeugt, dass die Seife nach längerem Erwärmen im Wasserbade sich in Wasser ohne Abscheidung unzersetzten Fettes auflöst, dieselbe durch Zusatz conc. Kochsalzlösung abzutrennen. Letzteres nimmt man vortheilhaft in einem hohen Becherglase vor, welches bis zur Abscheidung der Seife auf dem Wasserbade bleibt, dann kalt gestellt wird, damit man später den Seifenkuchen abheben kann. (Siehe weiter § 15.)

Die unter der Seife befindliche wässerige Flüssigkeit kann man im Wasserbade, besser bei einer Temperatur von ca. 70—80°, eindicken und den Rückstand mit abs. Alkohol oder besser einem Gemenge aus etwa 3 Vol. abs. Alkohol und 1—2 Vol. Aether behandeln, um das etwa freigewordene Glycerin aufzunehmen. Nach Verdunstung des Lösungsmittels hinterbleibt das Oelsüss als syrupöse, sehr süsse, optisch inactive Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit gepulvertem sauren Kaliumsulfat Acroleïn entwickelt. Hatte man die Seife, nachdem das erste Wasser abgetrennt worden, noch einige Male mit neuer Kochsalzlösung ausgewaschen, so kann das isolirte Glycerin gewogen werden. Die Mengenbestimmung ist allerdings nicht frei von Fehlern, wird aber doch ein ungefähres Urtheil über den Glyceringehalt des Fettes gestatten. (Siehe weiter in § 128.)

§ 14. In starren Fetten namentlich sog. Pflanzenwachs könnte anstatt des Glyceryls auch Cetyl oder Cerotyl oder

Melyl als Basis vorhanden sein. Dann verseift das Fett viel schwerer als bei Anwesenheit von Glyceryl und es bildet sich neben der Seife zunächst eine Art Alkoholat des abgeschiedenen Fettalkohols. Versetzt man solch Seifen-Alkoholatgemenge mit Chlorbaryumsolution, so fällt meistens eine in Alkohol oder Aether unlösliche Barytseife aus, während Cetyl-, Cerotyl- oder Melylalkohol frei und durch Aether in Lösung gebracht werden können. Auch durch Bleiacetat kann man — falls keine Oelsäure zugegen ist — die Seifenlösung fällen, um aus dem getrockneten Gemische den Wachsalkohol durch Aether zu extrahiren. (Vergleiche auch §§ 126 und 129.) Durch Beobachtung der Schmelzpunkte (siehe § 17) und durch Ermittelung der Elementarzusammensetzung kann man feststellen, welcher dieser Alkohole abgeschieden wurde. (§ 129.)

Pflanzenwachs löst sich häufig auch in siedendem abs. Alkohol, scheidet sich aber meistens auf Zusatz von etwas Wasser wieder ab — in der Regel vor den Harzen. (§ 145.)

§ 15. Zur weiteren Untersuchung der in den Fetten vorhandenen Säuren wird die nach § 13 dargestellte Seife wieder mit überschüssiger Salzsäure in der Wärme zerlegt, das abgeschiedene Fettsäuregemenge von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und einige Male mit Wasser abgewaschen. Erkennt man an dem Säurengemenge den Geruch einer flüchtigen Fettsäure, so ist diese zunächst durch Destillation mit Wasser von den schwerflüchtigen Säuren zu trennen. Das Destillat wird mit Natronlauge gesättigt, eingedampft, der Salzrückstand wiederum mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die Fettsäure von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Man würde hier namentlich auf Baldrian-, Capron-, Capryl-, Pelargon-, Caprinsäure, Laurin- (§ 130), desgleichen auf Angelika- und Methylcrotonsäure Rücksicht zu nehmen und würde zur Erkennung dieser den Siedepunkt der Säure, sowie deren Sättigungscapacität, natürlich auch die Elementaranalyse zu verwerthen haben. Selbstverständlich wäre auch zu untersuchen, ob nicht ein Gemenge flüchtiger Säuren vorliegt, aus welchem durch fractionirte Destillation diese abgeschieden werden können. (Vergl. § 25.)

§ 16. Sind keine flüchtigen Säuren vorhanden, oder hatte man diese nach § 15 abgetrennt, so kann man die schwerflüchtigen Fettsäuren in Alkohol lösen und in dieser Lösung einer fractionirten Fällung mit Magnesiumacetat unterwerfen. Letzteres fällt die Glieder der Fettsäurereihe leichter als die Oelsäure und deren Homologe, es fällt weiter die eigentlichen Fettsäuren der Formel $C^nH^{2n}O^2$ um so leichter, je höher der Kohlenstoffgehalt derselben ist. Ein Theil der Magnesiumniederschläge fällt direct nach Zusatz des Acetates und kann, nachdem man eine zeitlang stark umgeschüttelt hat, bald abfiltrirt werden. Später muss man, um neue Niederschläge zu erhalten, ausser dem

Magnesiumsalz auch starke Ammoniaklösung hinzufügen und 12 bis 24 Stunden in der Kälte stehen lassen, bevor man filtrirt. Die fractionirten Fällungen werden so eingerichtet, dass man jedesmal Niederschläge von 1—5 g Gewicht erhält und dies wird so lange fortgesetzt, bis die ziemlich stark mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit mit alkoholischer Magnesiumacetatlösung keine weiteren Niederschläge giebt. Jeder Niederschlag ist gut mit Alkohol auszuwaschen und dann mit Salzsäure zu zerlegen, die mit Wasser gewaschene Fettsäure wird weiter getrocknet und einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Nach sorgfältigem Trocknen der Krystalle ist dann eine Schmelzpunktsbestimmung jeder Fraction vorzunehmen und diese später, nachdem man die Säuren noch mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt hat, zu wiederholen. (Vergl. auch §§ 130 und 131.)

§ 17. Um solche Schmelzpunktsbestimmungen von Fettsäuren etc. mit kleineren Mengen derselben auszuführen, bringe ich diese auf Quecksilber, welches sich in einem kleinen Becherglase befindet. Letzteres wird langsam, so dass die Temperatur nur in ca. 2 Minuten um einen Grad steigt, in einem kupfernen cylindr. Trockenapparate, wie derselbe zum Trocknen von Filtern gebraucht wird, erwärmt, darf aber nicht auf dem Boden desselben stehen, sondern ist so befestigt, dass zwischen letzterem und dem Boden des Becherglases eine Luftschicht von mindestens von 3—4 cm sich befindet. Um genau beobachten zu können, wird anstatt des Kupferdeckels der Apparat mit dem oberen Theile einer farblosen Glasflasche verschlossen, deren Boden abgesprengt ist und durch deren Kork man das Thermometer so einführt, dass seine Kugel gerade von Quecksilber bedeckt ist und dass diese sich in nächster Nähe der zu untersuchenden Substanz befindet [1]).

§ 18. Die Schmelzpunkte, welche bei den einzelnen Fractionen vor und nach der Reinigung beobachtet wurden, werden notirt. War in ein und derselben Fraction beidemale der gleiche Schmelzpunkt wahrgenommen, oder ergaben die verschiedenen Bestimmungen nur Differenzen von 0,5°, so kann man daraus oft mit ziemlicher Sicherheit entnehmen, dass nur eine Fettsäure in dem betreffenden Niederschlage vorkommt. Man vergleicht dann die Resultate dieser Beobachtungen mit den bekannten Schmelzpunkten der wichtigeren Fettsäuren und sucht das Resultat dieser Vergleiche durch die Elementaranalyse zu bestätigen.

Nach den bisherigen Untersuchungen schmilzt Caprinsäure

---

[1]) Siehe über diesen Gegenstand auch Pohl im Polyt. Centrbl. Jg. 1855, p. 165, Bergmann im Kunst- und Gewerbebl. f. Bayern. Jg. 1867, Januarheft, Buis in den Annal. d. Chem. und Pharm. B. 44, p. 152, Wimmel in den Annal. der Phys. B. 133, p. 121, Redwood im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 6 (3 Ser.) p. 1009 (1876).

bei 30,0°, Laurinsäure bei 43,6°, Myristinsäure bei 53,8°, Palmitinsäure bei 62,0°, Stearinsäure bei 69,2°, Arachinsäure bei 75,7°.

Gemenge von zwei dieser Säuren zeigen weiter nach den Untersuchungen von Heintz [1]) bei gewissen Mischungsverhältnissen einen Schmelzpunkt, welcher niedriger ist als die der beiden Bestandtheile. Ebenso hat Heintz wahrgenommen, dass oft je nach den Verhältnissen, in denen die beiden Säuren im Gemenge vorliegen, das wiedererstarrende Gemisch in charakteristischer Weise krystallisirt oder wohl gar amorph wird. Er fand, dass

Gemisch von Stearins.	Palmits.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens:
100	0	69,2° C.	—	schuppig krystallinisch
90	10	67,2°	62,5° C.	ebenso
80	20	65,3°	60,3°	fein nadelig krystallinisch
70	30	62,9°	59,3°	ebenso
60	40	60,3°	56,5°	unkrystallinisch höckerig
50	50	56,6°	55,0°	grossblätterig krystallinisch
40	60	56,3°	54,5°	ebenso
30	70	55,1°	54,0°	unkrystall., wellig, glanzlos
20	80	57,5°	53,8°	sehr undeutlich nadelig
10	90	60,1°	54,5°	schön nadelig, krystallinisch
0	100	62,0°	—	schuppig krystallinisch
Palmits.	Myristins.[2])			
100	0	62,0°	—	schuppig krystallinisch
90	10	60,1°	55,7°	ebenso
80	20	58,0°	53,5°	schuppig u. undeutlich nadelig
70	30	54,9°	51,3°	äusserst fein nadelig
60	40	51,5°	49,5°	unkrystallinisch, höckerig
50	50	47,8°	45,3°	grossblätterig krystallinisch
40	60	47,0°	43,7°	undeutlich blätterig
30	70	46,2°	43,7°	ebenso
20	80	49,5°	41,3°	unkrystallinisch
10	90	51,8°	45,3°	in langen Nadeln
0	100	53,8°	—	schuppig krystallinisch
Myristins.	Laurins.			
100	0	53,8°	—	schuppig krystallinisch
90	10	51,8°	47,3°	ebenso
80	20	49,6°	44,5°	äusserst fein krystallinisch
70	30	46,7°	39,0°	ebenso

[1]) Annal. der Physik. B. 92, p. 588. Vergl. auch ibid. B. 84, p. 226.

[2]) Ueber eine Fettuntersuchung aus meinem Laboratorium, bei welcher Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure gefunden wurden, siehe Greenish in Pharm. Journ. Vol. 10, No. 516, p. 909.

Gemisch von Myristins.	Laurins.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens:
60	40	43,0° C.	39,0° C.	unkrystallinisch
50	50	37,4°	35,7°	grossblätterig krystallinisch
40	60	36,7°	33,5°	unkrystallinisch
30	70	35,1°	32,3°	unkrystallinisch, wedelig
20	80	38,5°	33,0°	ebenso
10	90	41,3°	36,0°	nadelig krystallinisch
0	100	43,6°	—	schuppig krystallinisch
Stearins.	Myristins.			
100	0	69,2°		schuppig krystallinisch
90	10	67,1°		noch deutlich schuppig krystallinisch
80	20	65,0°		etwas weniger deutlich schuppig krystall.
70	30	62,8°		noch weniger deutlich schuppig krystall. ohne Nadeln und Blätterform
60	40	59,8°		beginnende schuppige Krystallisation, keine Spur von Blättern und Nadeln
50	50	54,5°		unkrystallinisch opak
40	60	50,4°		schön grossblätterig krystallinisch
30	70	48,2°		blätterig krystallinisch
20	80	47,8°		undeutlich krystallinisch
10	90	51,7°		unkrystallinisch opak
0	100	53,8°		schuppig krystallinisch
Palmits.	Laurins.			
100	0	62,0°		schuppig krystallinisch
90	10	59,8°		noch deutlich schuppig krystallinisch
80	20	57,4°		etwas weniger deutlich schuppig krystall.
70	30	54,5°		noch weniger deutlich schuppig krystall.
60	40	51,2°		körnig, undeutlich schuppig krystallinisch
50	50	47,0°		fast ganz unkrystallinisch und opak
40	60	40,1°		schön grossblätterig krystallinisch
30	70	38,3°		kleinblätterig krystallinisch
20	80	37,1°		feinkrystallinisch undeutlich
10	90	41,5°		unkrystallinisch
0	100	43,6°		schuppig krystallinisch
Stearins.	Laurins.			
100	0	69,2°		schuppig krystallinisch
90	10	67,0°		noch deutlich schuppig krystallinisch
80	20	64,7°		ebenso
70	30	62,0°		deutlich körnig schuppig
60	40	59,0°		körnig, beginnende schupp. Krystallisation
50	50	55,8°		fast unkrystallinisch, schwach körnig
40	60	50,8°		unkrystallinisch, warzig

Gemisch von Stearins.	Laurins.	schmilzt bei	Art des Erstarrens:
30	70	43,4° C.	auf der Oberfläche glänzende Flächen kleiner Krystalle
20	80	38,5°	unkrystallinisch, warzenförmig
10	90	41,5°	unkrystallinisch
0	100	43,6°	schuppig krystallinisch.

In Gemischen, welche 3 Fettsäuren enthalten, beobachtete Heintz ein noch weiteres Herabgehen der Schmelzpunkte selbst dann, wenn die dritte zugesetzte Säure für sich einen höheren Schmelzpunkt hat, wie die beiden übrigen. Von einem Gemische aus 30 Theilen Palmitinsäure und 70 Theilen Myristinsäure, welches bei 46,2° schmilzt und unkrystallinisch erstarrt, wurde, falls von demselben 20 Theile mit Stearinsäure versetzt wurden, beobachtet:

Stearins. Theile	schmilzt bei	Art des Erstarrens:
1	45,2° C.	unkrystallinisch
2	44,5°	ebenso
3	44,0°	ebenso
4	43,8°	ebenso
5	44,6°	ebenso
6	45,6°	ebenso
7	46,0°	ebenso
8	46,5°	ebenso

Wurden 20 Theile eines Gemisches aus 30 Theilen Myristinsäure und 70 Theilen Laurinsäure, welches bei 35,1° schmilzt, mit Palmitinsäure versetzt, so nahm man folgendes wahr:

Palmitins. Theile	schmilzt bei	Art des Erstarrens:
1	33,9° C.	unkrystallinisch
2	33,1°	ebenso
3	32,2°	ebenso
4	32,7°	ebenso
5	33,7°	ebenso
6	34,6°	ebenso
7	35,3°	ebenso
8	36,0°	ebenso
9	37,3°	undeutlich feinnadelig
10	38,8°	feinnadelig.

Man ersieht aus diesen Tabellen, dass es wichtig ist, genau die Reihenfolge, in welcher die einzelnen Fractionen hergestellt sind, zu beobachten. Hatte man z. B. in den ersten Niederschlägen eine Fettsäure, deren Schmelzpunkt = 68° und die man deshalb für Stearinsärre halten möchte, hatte man weiter aus den folgenden Niederschlägen Säuren etwa mit 56,6° und noch später wiederum eine Säure mit 62° Schmelztemperatur isolirt, so kann man daraus schliessen, dass diese letzere Palmitinsäure ist und

dass die zwischen der Stearin- und Palmitinsäurefraction fallenden Präcipitate Gemenge von diesen beiden Säuren darstellen. Nach der Heintz'schen Tabelle würde der Schmelzpunkt 56,6° einem Gemenge aus 50 Theilen Stearin- und 50 Theilen Palmitinsäure zukommen und das erstarrende Gemisch müsste grossblättrig krystallinisch sein. Sollte in keiner der Fractionen Palmitinsäure, wohl aber eine Säure, deren Schmelzpunkt zwischen 53° und 54° fällt, beobachtet worden sein, so hätte man auf Abwesenheit der ersteren und Anwesenheit von Myristinsäure zu schliessen und das bei 56,6° schmelzende Gemenge enthielte dann ungefähr 55 Theile Stearin- und 45 Theile Myristinsäure.

Es ist leicht einzusehen, dass man unter Verwerthung dieser Beobachtungen auch zu einem annähernd richtigen Urtheil darüber gelangen kann, in welcher Menge die einzelnen Fettsäuren in dem zu untersuchenden Fette vorliegen.

Reine Stearinsäure löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 40 Theilen abs. Alkohol, viel leichter in Aether. Durch letzteren lässt sie sich, in Wasser suspendirt, leicht ausschütteln und so sammeln. Ihr Baryum- und Magnesiumsalz lösen sich in siedendem abs. Alkohol, scheiden sich aber beim Erkalten grossentheils wieder aus.

Palmitinsäure löst sich bedeutend leichter in warmem und kaltem Alkohol und sehr leicht in Aether. Auch sie kann durch letzteren ausgeschüttelt werden.

§ 19. Den Theil der alkoholischen Flüssigkeit von § 16, welcher auf neuen Zusatz von Magnesiumacetat und Ammoniak keinen Niederschlag mehr giebt, kann man bei Luftverdünnung destilliren und so vom Alkohol befreien. Ich führe das hier und in vielen anderen Fällen in der Weise aus, dass ich die mit der Flüssigkeit beschickte Retorte, in welche man zweckmässig auch einige Platinschnitzel bringt, mit einem Liebig'schen Kühler luftdicht verbinde, diesen gleichfalls luftdicht mit einer tubulirten Vorlage versehe und endlich letztere durch Bleiröhren mit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe in Verbindung setze. Man kann so, auch wenn man nur auf etwa $^1/_2$ Atmosphäre evacuirt hat, selbst wässrige Auszüge etc. im Wasserbade schnell concentriren und vermeidet dabei Zersetzungen, welche sonst durch Ueberhitzung oder Einwirkung von Luft etc. nur allzuleicht veranlasst werden.

Nachdem der Alkohol abdestillirt worden, wird der Retortenrückstand ausgegossen, mit etwas Wasser nachgespült, mit Salzsäure angesäuert und die fette Säure, welche sich auf dem Wasser ansammelt, entweder mechanisch oder durch Ausschütteln mit Aether abgetrennt. Bei Untersuchung dieser Säure hat man namentlich auf Glieder der Oelsäurereihe (§§ 130 und 131) und die verwandte Ricinölsäure Rücksicht zu nehmen. (Siehe auch § 12.) Man kann zunächst, um sich einigermassen zu orientiren,

die Elementarzusammensetzung feststellen und muss dann, falls diese sowie die früher beobachteten Reactionen des Oeles nicht schon direct auf eine bestimmte Säure hinweisen, versuchen, etwa durch längere Behandlung des durch Erhitzen der Säure mit Bleioxyd in der Wärme erhaltenen Pflasters mit Aether (ölsaures Blei ist in diesem löslich) oder abs. Alkohol Trennungen vorzunehmen oder etwa in alkoholischer Lösung einer aus der Säure hergestellten Natronseife durch fractionirte Fällungen mit Baryumacetat oder Kalkacetat oder Chlorcalcium Trennungen zu erreichen. (§§ 130 und 131.)

Chlorophyll und Alkaloide als Beimengungen des Fettauszuges.

§ 20. Wenn man Pflanzentheile mit Petroläther zum Zweck der Fettbestimmung extrahirt, so beobachtet man häufig im durchfallenden Lichte eine grüne Färbung des Auszuges, welche meistens von Chlorophyll herrührt. Solche Lösungen sind stark fluorescirend; bei auffallendem Lichte erscheinen sie blutroth. Trotzdem reines Blattgrün in Petroläther schwer löslich ist, ist es in diese Auszüge übergegangen, weil seine Löslichkeit durch das vorhandene Fett beeinflusst wird. Dass es sich hier in der That um Chlorophyll handelt, lässt sich leicht spectroskopisch darthun. Licht, welches durch Lösungen dieses Stoffes fällt, erfährt eine Veränderung verschiedener Farbengattungen, welche sich durch Absorptionsbänder des Spectrums erkennen lässt. Wir beobachten (vergl. die Tafel 1 zu § 148 unter 13 und 14) in letzterem, wenn die Frauenhofersche Linie *A* auf 17, *B* auf 28, *C* auf 34, *D* auf 50 und *F* auf 90 fällt, vier [1]) Absorptionsbänder, welche zwischen *B* und *F* liegen und von denen der intensivste zwischen *B* und *C* auf Theilstrich 30—42, die 3 anderen auf 44—50, 52—56, 58—60 fallen. Von Theilstrich 80 an tritt allmälige Verdunkelung ein. Von diesen Absorptionsbändern werden in verdünnteren Lösungen nur die beiden ersterwähnten beobachtet, man hat demnach in dem Fehlen oder Vorhandensein der übrigen den Beweis, dass die Menge des Blattgrüns relativ klein oder gross ist. Absolute Werthe für die Menge des Chlorophylls wird man sich nur schwer verschaffen können, weil selbst in relativ stark gefärbten Lösungen desselben meist nur äusserst geringe Quantitäten vorliegen, und weil wir bisher keinen Weg kennen, um diese von den begleitenden Stoffen zu befreien. Sollen Reihen von Analysen mit ein und derselben Pflanze ausgeführt werden, etwa um deren Veränderungen unter

[1]) Bei Untersuchung eines frischen Blattes sieht man nur den stärksten Streifen zwischen *B* und *C*. Vergl. Vogel Ber. d. d. chem. Ges. B. 11, p. 623 und p. 1367 (1878).

Einfluss der Jahreszeit, bestimmter Culturbedingungen etc. zu erfahren, so wird man aber auf optischem (colorimetrischem) Wege die relativen Chlorophyllmengen ermitteln können. Nicht rathsam ist es aber zu diesem Zwecke, die Petrolätherauszüge anzuwenden, weil in der Regel in diese nicht die Gesammtmenge des Chlorophylls eingeht. Es ist am besten zu diesem Zwecke Aether- oder Alkoholauszüge zu benutzen, bei denen man Beimengungen fremder färbender Substanzen oft dadurch vermeidet, dass man den Pflanzentheil zunächst mit Wasser mehrmals auszieht, den Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur wieder austrocknet und dann erst das Chlorophyll durch Alkohol oder Aether aufnimmt. (Siehe weiter in §§ 37 und 132.)

Unter dem Mikroskop finden wir das Chlorophyll meistens an halbweiche, dem Protoplasma verwandte Substanzen gebunden, oft in Form kleiner Körnchen, sogenannter Chlorophyllkörnchen, denen Weingeist den Farbstoff entzieht, seltener vertheilt über den gesammten Wandbelag einer Zelle oder Theile desselben. Durch Chlorwasser und Eau de Labarraque wird Chlorophyll gebleicht, durch verdünnte Säuren gelb, durch conc. Salzsäure blau gefärbt.

§ 21. Das mit Petroläther extrahirte Fett kann auch, wenn es aus einem alkaloidhaltigen Pflanzentheile herstammt, mit Alkaloiden gemengt sein und zwar auch dieses in Fällen, wo die vorhandene Pflanzenbase in Petroläther unlöslich ist (Delphinin, Atropin, Hyoscyamin etc.). Auch hier trägt das Fett die Schuld der Beimengung, welche man dadurch nachweisen kann, dass man den nach Verdunstung des Petrolätherauszuges bleibenden Rückstand mit durch etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser schüttelt, später die wässrige Flüssigkeit (falls sich Emulsionen gebildet haben, durch Stehenlassen bei 40—50°) wieder abtrennt, die letzten Antheile etwa suspendirten Fettes durch Ausschütteln mit Petroläther beseitigt und endlich in der klaren wässrigen Flüssigkeit mit Gruppenreagentien auf Alkaloide reagirt. (Conf. § 63.) Selten wird die Alkaloidmenge so gross sein, dass sie bei der summarischen Fettbestimmung einen nennenswerthen Fehler veranlassen könnte. Wohl aber kann unter diesen Umständen die Alkaloidbestimmung, welche ja in der Regel mit nur sehr kleinen Mengen zu thun hat, fühlbare Fehler haben; ja es kommen Fehler vor, wo alles vorhandene Alkaloid mit dem Fett in Solution geht und wo ersteres übersehen würde, wenn man nicht auf diesen Umstand achtet. Deshalb ist die obenerwähnte Procedur vorzunehmen, um die so extrahirte Alkaloidmenge später mit den Auszügen zu vereinigen, in welchen vorhandene Pflanzenbasen aufgesucht werden sollen.

Untersuchung der ätherischen Oele.

§ 22. Wie in § 11 der einfachere Fall Berücksichtigung fand, dass fettes aber nicht ätherisches Oel durch Petroläther extrahirt worden, so wollen wir hier zunächst auf solche Fälle eingehen, wo durch Petroläther ätherisches Oel, aber kein oder nur sehr geringe Mengen von Fett in Lösung gebracht wurden.

Auch diese ätherischen Oele werden wir häufig unter dem Mikroskop als stark lichtbrechende Tröpfchen und langgezogene Massen erkennen, welche in kaltem Alkohol löslich (Fette lösen sich, wenn überhaupt, in der Regel erst in warmem), in Wasser unlöslich sind, und von denen ein Theil auch unter dem Mikroskop einige der in § 142 zu besprechenden Farbenreactionen erkennen lässt.

Es kommt hier darauf an, eine möglichst genaue Mengenbestimmung des ätherischen Oeles auszuführen und zwar so, dass der Aufwand an Untersuchungsmaterial ein geringer ist. Ich habe, um dieser Aufgabe gerecht werden zu können, durch Herrn Osse experimentelle Untersuchungen darüber anstellen lassen [1]), ob die Verdunstung der Petrolätherauszüge so vorgenommen werden könne, dass das Lösungsmittel vollständig entfernt werde, ohne dass man zugleich von dem ätherischen Oele verliere. Die Methode, welche nach zahlreichen Versuchen sich noch als die relativ beste ergab, war folgende. Eine genau abgemessene Menge des Petrolätherauszuges — am besten nicht mehr als 1—2 CC (falls auf 1 g Substanz 5 CC. Lösungsmittel angewendet waren), wird auf eine genau tarirte, luftdicht verschliessbare Glasschale (conf. § 9) und mit dieser unter eine Glasglocke (Fig. 1) *A* gebracht, welche unten gut abgeschliffen und auf eine mattgeschliffene Glasplatte gestellt ist. Durch einen Tubulus der Glocke wird ein Glasrohr *a* eingeführt, welches bis nahe an das Niveau der zu

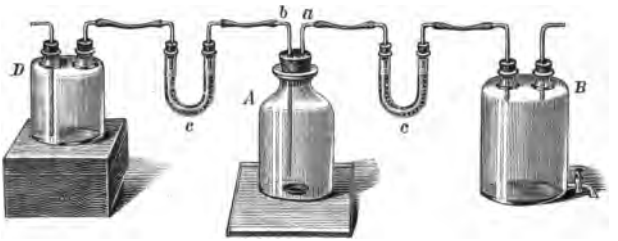


Fig. 1.

verdunstenden Flüssigkeit trockene Luft zuleiten kann, ein zweites Glasrohr *b*, welches unmittelbar unter dem Tubulus mündet, ist

[1]) Arch. f. Pharm. 3 R. B. 7, p. 104 (1875).

dazu bestimmt, mit einem Aspirator *B* verbunden zu werden und langsam Luft aus dem Apparate zu saugen. Zwischen Aspirator und Glasglocke ist, ebenso vor dem Zuleitungsrohre, ein Chlorcalciumrohr *c* einzuschalten. Unterlässt man es, für völlige Trockenheit des Luftstromes zu sorgen, in welchem die Verdunstung des Petroläthers erfolgen soll, so kann die Glasschale, welche sich bei letzterer stark abkühlt, durch condensirtes Wasser beschlagen und beschwert werden. Darum thut man gut, den Apparat noch mit einer Woulff'schen Flasche *D* zu verbinden, welche zu $^1/_3$ mit conc. Schwefelsäure gefüllt ist. In diesem Apparate lässt man nun, während ein Luftstrom denselben passirt, bei Zimmertemperatur den Petroläther verdunsten, indem man sogleich, wenn dieses Resultat erreicht scheint, d. h. wenn der Rückstand nur noch schwach nach Petroläther riecht, das Durchleiten der Luft unterbricht, die Glasschale schliesst und auf die Wage bringt. Nachdem man das Gewicht genau ermittelt, setzt man die geöffnete Schale genau eine Minute lang der Luft aus, bedeckt und wägt wieder. Es wird dies so lange wiederholt, bis die beiden letzten Wägungen gleiche Gewichtsverluste ergeben haben und es wird dann angenommen, dass die hier constatirten Gewichtsverluste die Menge von ätherischem Oel ausdrücken, welche pro Minute bei der herrschenden Temperatur in Luft diffundiren. Es wird weiter angenommen, dass die gleiche Menge von Oel bei jedem früheren Mal, wo die Flüssigkeit eine Minute lang der Luft ausgesetzt war, verdunstete und dementsprechend der aus der letzten Wägung berechneten Menge ätherischen Oeles sovielmal der gefundene „Verdunstungscoefficient" hinzuaddirt, als die Schale der Luft exponirt worden ist (conf. Beleganalysen in § 136). Nur wo der Verdunstungscoefficient kleiner als 1 mg ist, unterlässt man diese Correctur. Vielleicht wäre es zweckmässig, in die Glasglocke während der Verdunstung reine Kohlensäure zu leiten, da viele ätherische Oele in diese weit langsamer als in athmospärische Luft diffundiren.

§ 23. Nachdem man so das Gewicht der in einer bestimmten Menge Petroläthers gelösten Substanzen ermittelt hat, ist zu untersuchen, ob diese beim Erwärmen auf 110° vollständig flüchtig sind, oder ob sie einen nicht flüchtigen Rückstand — Harz, Fett — hinterlassen. Ist letzteres der Fall, so ist natürlich das Gewicht desselben zu ermitteln und von dem des Oelrückstandes zu subtrahiren (§ 138). Sollte der nichtflüchtige Rückstand einen grösseren Bruchtheil der gelösten Substanzen ausmachen, so kann man nach Beseitigung des ätherischen Oeles sich überzeugen, ob er auch nun noch in Petroläther löslich ist oder nicht. Wie Fett Alkaloide und Chlorophyll mit in Solution bringen kann, so können durch ätherische Oele auch solche Harze theilweise in den Petroläther geführt werden, welche — rein — in diesem nicht löslich

sind. Nachdem das ätherische Oel beseitigt, würden diese oft bei neuer Behandlung des Rückstandes mit Petroläther ungelöst bleiben und man könnte, nachdem man mit ihnen gleichzeitig extrahirtes Fett durch den Petroläther fortgenommen, die Harze allein wägen. (§ 146.)

Selbstverständlich thut man gut, die in §§ 22 und 23 beschriebenen Versuche mehrmals zu wiederholen und aus den Resultaten Mittelwerthe zu berechnen. Dass diese Methode der summarischen Bestimmung ätherischer Oele keine absolute Genauigkeit garantirt, brauche ich wohl kaum anzugeben; da sie aber bisher eigentlich die einzige ist, welche wir zur Verfügung haben, wird sie doch wohl vorläufig einige Beachtung finden dürfen. Bei schwerer flüchtigen Oelen — Zimmt-, Nelkenöl etc. — hat sie übrigens recht gute Resultate ergeben, weniger gute bei Terpenen, wie Citronen- und namentlich Terpentinöl.

§ 24. Kommt es nun darauf an, genaueren Einblick in die Qualität des ätherischen Oeles zu gewinnen, so muss man sich aus einer grösseren Menge des Untersuchungsobjectes 5—100 kg einen Vorrath des Oeles herstellen und zu diesem Zwecke ist besonders die Destillation der, eventuell zuvor gut verkleinerten und mit Wasser aufgeweichten, Substanz in einem Strome gespannter Wasserdämpfe zu empfehlen. Damit diese das Destillationsobject gut durchdringen können, wird letzteres im Apparate abwechselnd mit Stroh geschichtet. Als Destillat erhält man Wasser und ätherisches Oel, die man mit Hülfe von Buretten oder Florentinerflaschen von einander trennt. Man vergesse aber nicht, dass manche ätherische Oele in Wasser ziemlich leicht löslich sind und schüttele deshalb die abgetrennte wässerige Flüssigkeit portionsweise so mit leichtsiedendem Petroläther aus, dass ein und dieselbe kleine Portion des letzteren zu allen Ausschüttelungen benutzt wird. Auch nun lasse man zuletzt den Petroläther in dem in § 22 beschriebenen Apparate (im Kohlensäurestrom) verdunsten und vereinige den Oelrückstand mit dem vom Wasser abgehobenen Oele. (§ 137.)

§ 25. Man vergesse ferner nicht das vom Oel getrennte Wasser auf seine Reaction gegen Lackmus zu prüfen. Oft wird dasselbe deutlich sauer reagiren und Ameisensäure, Essigsäure oder andere flüchtige Fettsäuren und dergl. enthalten. Man kann in diesem Falle die kohlenstoffreicheren Säuren von der Buttersäure an durch Ausschütteln mit Aether oder Petroläther gewinnen. Zur Gewinnung aller, auch der kohlenstoffärmeren, kann man das Wasser mit Natronhydrat sättigen, verdunsten, den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) neutralisiren; scheidet sich auf der wässerigen Flüssigkeit eine ölige Säure ab, so ist namentlich auf Angelica- oder Baldriansäure oder noch kohlenstoffreichere Glieder der Fettsäurenreihe Rücksicht zu nehmen (Prüfung des Geruches, des Siedepunktes, der Elementarzusammen-

setzung etc.). Hierüber ist weiter in §§ 139 und 140 nachzulesen. Ist die abgeschiedene Säure in Wasser löslich, so kann man versuchen, sie durch Zusatz von Chlorcalcium von diesem zu trennen (Propion-, Buttersäure) und, falls dies nicht gelingt, endlich auf Ameisen- und Essigsäure prüfen (Verhalten gegen Quecksilberchlorid, Eisenchlorid und Silbersalpeter, welcher letztere auch durch Acrylsäure reducirt wird) desgleichen auf salicylige Säure. Letztere färbt sich mit Eisenchlorid violett. Siehe auch § 33. Salicylige Säure kann gleichfalls durch Aether ihrer wässerigen Lösung entzogen werden. Ueber Blausäure siehe § 34.

Sehr ähnlich der Ameisen-, Essig- und Acrylsäure scheint die Toxicodendronsäure zu sein, welcher Maisch einen Theil der giftigen Eigenschaften des Rhus Toxicodendron zuschreibt. Auch sie lässt sich durch Destillation isoliren, auch sie reducirt, wie Ameisensäure, Silbernitrat und Goldchlorid langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen. Sie wirkt aber nicht auf Quecksilberoxydulnitrat und Chromsäure reducirend ein, wie das die Ameisensäure thut, und theilt nicht die Eisenchloridreaction der Essigsäure etc.; das Quecksilberoxydsalz der Toxicodendronsäure ist in Wasser schwer löslich [1]) (Ameisensäure reducirt Quecksilberchlorid zu Chlorür).

§ 26. Man muss sich ferner daran erinnern, dass einige aromatische Säuren, z. B. Salicyl- und Benzoësäure (§ 55) mit Wasserdämpfen schon bei 100° verflüchtigt werden und dass demnach bei solchen Oeldestillationen auch von diesen Säuren in das Wasser etwas übergehen kann. Von der Salicylsäure werden schon beim Ausschütteln mit Petroläther kleine Mengen durch letzteren aufgenommen. Besser kann sie durch Aether oder Chloroform, welches letztere sich auch zur Isolirung der Benzoësäure eignet, aufgenommen werden. Man gewinnt nach Verdunsten solcher Ausschüttelungen sowohl Benzoë- wie Salicylsäure, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind (Salicylsäure in ca. 300 Th.) [2]), als krystallinische Rückstände und unterscheidet beide Säuren durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid, welches bekanntlich die letztere blau färbt. Benzoësäure lässt sich zwischen Uhrgläsern leicht sublimiren, sie wird, in einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelöst, nach Verdunstung des überflüssigen Ammoniaks durch Eisenchlorid isabellfarben gefällt.

Auch Zimmtsäure könnte unter ähnlichen Umständen in das Destillat übergegangen und aus diesem wieder abgeschieden worden sein. Man unterscheidet sie von den beiden obengenannten

---

[1]) Vergl. Americ. Journ. of Pharm. V. 38, p. 4 (1866).

[2]) Ueber die von Mandelin in meinem Laboratorium ausgeführte Nachweisung von Salicylsäure in Viola tricolor, siehe Sitzungsbr. d. Dorpater Naturw. Gesellsch. Jg. 1879, p. 77.

Säuren durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel wie Kaliumhypermanganat, mit welchem sie beim Erwärmen in wässeriger Solution Bittermandelöl liefert, während Benzoësäure gerade umgekehrt mit Natriumamalgam, d. h. mit einem Reductionsmittel, Bittermandelöl giebt. (Siehe auch § 38.)

Etwa vorhandene Zimmtsäure könnte im Untersuchungsobjecte mitunter aus gewissen Estern, z. B. Styracin (zimmtsaures Cinnamyl) oder Cinnameïn (zimmtsaures Benzyl) entstanden sein. Beide sind in Petroläther löslich und werden bei Zerlegung mit Alkali in Zimmtsäure und die betreffenden Alkohole gespalten. Styracin krystallisirt in Nadeln, welche nach Scharling bei 44° schmelzen [1]), Cinnameïn ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Ersteres riecht nach Vanille, letzteres schwach nach Perubalsam.

Hat man eine der erwähnten 3 Säuren isolirt, so ist besonders darauf zu achten, ob nicht in derselben wässerigen Flüssigkeit auch die ihnen correspondirenden Aldehyde — salicylige Säure, Bittermandelöl, Zimmtaldehyd — vorkommen und ob sie nicht erst während oder nach der Destillation unter Sauerstoffaufnahme aus diesen hervorgegangen sind. (§ 33.)

§ 27. Die grösseren Oelmengen, welche durch Destillation erhalten worden sind, prüfe man, nachdem sie völlig vom Wasser befreit und eventuell filtrirt worden sind, auf ihre Consistenz. Sollte bei längerem Stehen in einer Kältemischung ein krystallinischer Bestandtheil sich ausscheiden, so wäre dieser zu trennen und gesondert zu untersuchen. Desgleichen untersuche man die Oele auf ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht, (§ 141) beachte auch etwa vorhandene Fluorescenz und prüfe, wo diese erkennbar, ob nicht das Oel an warmes Wasser eine direct oder auf Zusatz von Kalihydrat fluorescirende Substanz abgiebt. Auch etwaige Harzrückstände von der quantitativen Bestimmung des Oeles (§ 23) kann man mit warmem Wasser behandeln und hier in ähnlicher Weise (eventuell unter Anwendung von Kali) auf fluorescirende Körper, namentlich auf Umbelliferon (§ 43) Rücksicht nehmen. Man kann dann endlich auch bei den später nach § 36 ff. zu isolirenden Harzbestandtheilen sich überzeugen, ob sie in Mischung mit Sand bei trockener Destillation Umbelliferon liefern, oder ob sie beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure in zugeschmolzenen Glasröhren dieses Zersetzungsproduct geben.

Die ätherischen Oele sind ferner auf ihr specifisches Gewicht zu untersuchen, zu welchem Zwecke man, wo nur kleine Mengen der ersteren zur Verfügung stehen, vortheilhaft eine kleinere Westphal'sche Senkwage verwendet. (Vergl. § 141.)

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 97, p. 90, sp. 174 (1856), siehe ferner Rügheimer Diss. Tübingen 1873, Kraut, Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 152, p. 129 (1869), und von Müller, Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1876, p. 274.

Man suche ferner zu ermitteln, welche Stärke ein Weingeist haben muss, um mit dem Oele in jedem Verhältniss mischbar zu sein und zwar mische man zunächst einen Tropfen des Oeles mit ebensoviel Weingeist, beachte aber auch, ob nicht selbst, wo eine klare Mischung solchergestalt erlangt wurde, weiterer Zusatz einiger Tropfen Spiritus wiederum eine Trübung veranlasst. Diese Versuche können übrigens nur dann zur Charakteristik des Oeles benutzt werden, wenn sie mit ganz frischem Oel gemacht werden. Bei längerem Aufbewahren verändern sich manche Oele so, dass sie für Alkohol schwerer oder leichter löslich werden, oder mit kleinen Mengen Weingeist sich klar, mit grösseren aber trübe mischen. (§ 141.)

§ 28. Es ist ferner empfehlenswerth, mit kleinen Mengen des ätherischen Oeles einige qualitative Versuche auszuführen, um das Verhalten gegen einzelne Reagentien kennen zu lernen. Ich habe zu diesem Zwecke als Reagentien namentlich Schwefelsäure, rein und in Combination mit Zucker, mit Salpeter und mit Eisenchlorid, ferner Salpetersäure, alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff, Chloroformlösung von Brom, Pikrinsäure etc. empfohlen. Die von mir und einigen meiner Schüler mit den wichtigeren ätherischen Oelen beobachteten Resultate stelle ich in § 142 zusammen.

§ 29. Einige ätherische Oele sind schwefelhaltig. Man erkennt das, wenn man einige Tropfen des Oeles mit einer Mischung aus reinem Natriumcarbonat und Salpeter mengt, dann in eine etwa 15 cm lange an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre bringt, den vorderen Theil der Rohres gleichfalls mit Soda-Salpetermischung beschickt und nach Art der Elementaranalysen glüht. Nach dem Lösen des im hinteren Drittel der Röhre befindlichen Salzgemenges in wenig Wasser und nachdem man mit Salzsäure übersättigt und so lange erhitzt hat, bis keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr beobachtet werden, prüft man mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure.

Häufiger genügt es bei schwefelhaltigen Oelen auch, eine Probe derselben mit Kalilauge von 1,3 zu erwärmen und nach Zusatz von Wasser auf entstandenes Schwefelkalium mittelst Nitroprussidnatrium zu prüfen (blaue bis blauviolette Färbung).

Einzelne ätherische Oele sind ferner als Nitrile von Säuren aufzufassen (Ol. Tropaeoli, Nasturtii, Lepidii etc.) und dementsprechend stickstoffhaltig. Man weist den Gehalt an Stickstoff nach, indem man einen Tropfen des Oeles mit Natrium glüht, abkühlt, in Wasser löst, mit einigen Tropfen Eisenoxydul-oxydlösung mengt und nach einigen Minuten Salzsäure bis zur sauren Reaction zusetzt, wodurch ein Niederschlag von Berlinerblau bewirkt wird.

Würde ein ätherisches Oel eine Rhodanverbindung ent-

halten (Senf-, Cochleariaöl), so müssten beide, die Schwefel- wie die Stickstoffprobe, ein positives Resultat ergeben.

§ 30. Auch in den ätherischen Oelen, welche wir aus Pflanzentheilen isoliren, liegen uns meistens Gemenge vor, welche in mehrere nähere Bestandtheile zerlegt werden können. Wollen wir diese letzteren aufsuchen, so haben wir von vornherein anzuerkennen, dass auf eine genaue quantitative Trennung bei dem jetzigen Zustand unserer Kenntnisse nicht reflectirt werden kann. Der Hauptgrund für letztere Erfahrung ist in der Leichtzersetzlichkeit und der grossen Neigung vieler ätherischen Oele, sich zu polymerisiren, zu suchen. In den meisten Fällen bleibt uns als Trennungsmittel der einzelnen Gemengtheile eines Oeles nur der Weg der fractionirten Destillation, die solang wiederholt werden soll, bis wir Producte von einigermassen constantem Siedepunkt erlangt haben. Gerade aber bei diesen Destillationen findet nicht selten eine Umsetzung der Oele statt und zwar entweder so, dass sich Polymere des ursprünglichen Oeles mit höherem Siedepunkt bilden, oder dass aus sauerstoffhaltigen Oelbestandtheilen unter Abgabe von Wasser Kohlenwasserstoffe entstehen.

Vielleicht würde man eine wesentliche Verbesserung dieser Operationen dadurch erzielen können, dass man die Destillationen bei Luftverdünnung vornimmt. Man würde aber, um diese Modification des Verfahrens nutzbar zu machen, zunächst festzustellen haben, bei welcher Temperatur solche Oelbestandtheile, welche häufiger in der Natur vorkommen, destillirbar sind. Bei gewöhnlichen Druck lassen sich viele der in ätherischen Oelen vorkommenden Terpene bei ca. 155—157°, manche der Polymeren derselben bei ca. 190°, andere bei ca. 250° destilliren. Man hat in dieser Erfahrung selbstverständlich einen guten Anhalt für die Zerlegungsversuche.

Diese und andere fractionirte Destillationen, welche bei Pflanzenanalysen vorkommen, nimmt man zweckmässig in kleinen Kochflaschen vor, welche man mit den von Linnemann empfohlenen Dephlegmatoraufsätzen versieht. (Conf. § 143.)

§ 31. Als wesentliche Bestandtheile ätherischer Oele sind bisher vorzugsweise folgende beobachtet worden: Terpene der Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$, die häufig den Siedepunkt bei 155° bis 157° zeigen, Polymere derselben der Formel $C^{15}H^{24}$ und $C^{20}H^{32}$, deren Siedepunkte häufig in der Nähe von 190° oder 250° liegen, ferner sauerstoffhaltige Substanzen der Zusammensetzung $C^{10}H^{20}O$, $C^{10}H^{18}O$, $C^{10}H^{16}O$, $C^{10}H^{14}O$, $C^{10}H^{12}O$, $C^{10}H^{12}O^2$, seltener findet man Kohlenwasserstoffe der Formel $C^{10}H^{14}$, sehr selten solche der Zusammensetzung C^nH^{2n}. Von diesen Oelbestandtheilen beobachten wir, dass die meisten sauerstoffhaltigen leichter als die Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$ in der Kälte krystallisiren, wir werden deshalb in den durch Abkühlung gewonnenen krystallinischen

„Stearoptenen“ besonders auf erstere Rücksicht zu nehmen haben (Ausnahme Rosenöl = $C^n H^{2n}$).

Hat man ein solches Stearopten abgeschieden, so versuche man es durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol und jedesmaliges starkes Abpressen zwischen Fliesspapier zu reinigen und nehme dann eine Elementaranalyse vor, nachdem man auch mit der Alkohollösung des gereinigten Stearoptens den Brechungsexponenten ermittelt, desgleichen womöglich die Substanz auf ihre Schmelz- und Siedepunkte, Dampfdichte etc. untersucht hat. Man prüfe endlich auch, ob man durch Destillation über Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink aus ihnen Kohlenwasserstoffe gewinnen kann.

Ebenso unterwirft man die flüssigen Oelantheile der verschiedenen Fractionen den obenerwähnten Versuchen mit Ausnahme des letzten. Häufig wird man finden, dass die sauerstoffhaltigen aetherischen Oele, desgleichen diejenigen, welche Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C^{15}H^{24}$ und $C^{20}H^{32}$ enthalten, bei den in §§ 28 und 142 angegebenen Versuchen sehr characteristische Farbenreactionen liefern, während Oele, welche vorzugsweise die Terpene $C^{10}H^{16}$ enthalten, hierzu in der Regel weniger disponirt sind. Letztere kann man häufig zum Zweck der Elementaranalyse durch Destillation über Natrium reinigen.

§ 32. Neben den erwähnten Bestandtheilen, welche übrigens trotz häufiger Uebereinstimmung in der Zusammensetzung aus verschiedenen Pflanzen mit ziemlich ungleichen Eigenschaften (Geruch, Polarisationsverhalten etc.) isolirt werden, enthalten einzelne ätherische Oele noch andere Bestandtheile, welche ziemlich verschiedenen Gruppen angehören können. Aldehyde, Ester und Alkohole, Säuren etc. sind in einzelnen Oelen aufgefunden worden.

§ 33. Will man eine aldehydische Substanz in einem ätherischen Oele aufsuchen, so kann man zunächst prüfen, ob, was nicht selten eintreten wird, das Oel im Stande ist, aus einer ammoniakalischen Silberlösung Silber abzuscheiden. Ist dies der Fall gewesen, so schüttele man das Oel mit einer conc. wässerigen Lösung von saurem Natriumsulfit. Die meisten Aldehyde werden von solcher Lösung leicht aufgenommen und lassen sich von etwa sonstigen Oelbestandtheilen, welche von saurem Natriumsulfit nicht gebunden werden, durch Abheben der letzteren von der wässerigen Lösung trennen. Aus der Verbindung mit saurem Sulfit setzt man das Aldehyd wieder in Freiheit durch Sättigen des Sulfites mit Natronhydrat oder durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure. Das sich abscheidende Aldehyd kann, nachdem man seine wichtigeren physicalischen Eigenschaften, wie Geruch etc. geprüft hat, auch darauf untersucht werden, ob es in ätherischer Ammoniaklösung krystallinische Niederschläge bewirkt. Endlich wird auch hier eine Elementaranalyse des Aldehydes vorgenommen. Von

Aldehyden und Halbaldehyden, auf welche man besonders seine Aufmerksamkeit richten möge, nenne ich diejenigen der Pelargon-, Capron- und Methylcapron-, der Angelica- und Zimmtsäure, die salicylige Säure und das Bittermandelöl. (§§ 25 und 26.)

§ 34. Säuren würde man dem ätherischen Oele durch Schütteln mit verdünnter Kali- oder Natronlauge entziehen und nach Verdunstung der wässerigen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure wieder in Freiheit setzen können (conf. §§ 25 und 139). Ausser den schon früher bezeichneten flüchtigen Säuren würde man namentlich auch auf Blausäure, die übrigens beim Schütteln mit Natronlauge z. Th. in Ameisensäure übergeht, zu achten haben. Sie wird am besten im wässerigen Antheile des Destillates (§ 25) aufgesucht und durch den bekannten Silberniederschlag, durch die Rhodan- und Berlinerblauprobe dargethan.

§ 35. Hat man ein ätherisches Oel auf beigemengte Ester zu prüfen, so muss man sich daran erinnern, dass letztere in der Regel durch Erhitzen im Autoclaven mit Aetzlauge oder Barytwasser zersetzt werden und neben einem Salz der betreffenden Säure den Alkohol des in ihnen vorhandenen basischen Radicales liefern, den man mit dem Wasser abdestillirt. Essigsaures Octyl, wie es im Heracleumöle vorkommt, würde dementsprechend neben essigsaurem Salz Octylalkohol ergeben. Auch gewisse substituirte Säuren, wie Methylsalicylsäure, würden in ähnlicher Weise zu zerlegen sein und letztere würde z. B. neben salicylsaurem Salz Methylalkohol entstehen lassen. Die letztere Klasse von Substanzen würde auch unter Einfluss von Jodwasserstoff zerfallen — Methylsalicylsäure z. B. in Jodmethyl und Salicylsäure.

Die unter solchen Umständen freiwerdenden Alkohole und Jodide müssen, falls sie nicht in Wasser schwerlöslich sind und von diesem durch Abheben getrennt werden können, durch fractionirte Destillation, bei der man häufig mit Erfolg von Chlorcalcium und anderen wasserentziehenden Substanzen Gebrauch machen wird, geschieden werden[2]). Auch über sie ist auf Grundlage der Elementaranalyse, der Siedepunkts- und Dichtigkeitsbestimmung ein Urtheil zu suchen. Gleiches gilt endlich auch für den Fall, dass ein ätherisches Oel a priori einen Alkohol enthielte.

Von den häufiger aus ätherischen Oelen abgeschiedenen Alkoholen siedet Methylalkohol bei 58,6°, Aethylalkohol bei 78,4°, Propylalkohol bei 96°, Isopropylalkohol bei 83—84°, Butylalkohol bei 109°, Isobutylalkohol bei 96—98°, Amylalkohol bei 130°, Pseudoamylalkohol bei 120°, Hexylalkohol bei 148°, Heptylalkohol bei 175,5—177,5°, Octylalkohol bei 196—197°.

[1]) Vergl. Wanklyn in den Chem. News Vol. 26, p. 134.

[2]) Bei Estern, welche Aethylalkohol als Spaltungproduct liefern, kann dieser direct aus dem specifischen Gewicht des Wasseralkoholgemisches berechnet werden.

Zur Unterscheidung primärer, secundärer und tertiärer Alkohole rathen V. Meyer und Locher in Jodür umzuwandeln, dieses mit doppeltem Gewicht Silbernitrit und etwas Sand zu mengen, zu destilliren, das Destillat mit starker Kalilauge und Kaliumnitrit zu schütteln und dann mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern. War ein primärer Alkohol vorhanden, so wird die Mischung roth, bei einem secundären blau (beim Schütteln mit Chloroform nimmt dieses das blaue Product auf). Tertiäre Alkohole geben ungefärbte Zersetzungsproducte. In der secundären Reihe gelingt die Reaction bis zum Amylalkohol, in der primären bis zum Octylalkohol (Gutknecht).

Für die Untersuchung der aus Estern abgeschiedenen Säuren, welche sich aus dem Alkali- oder Barytsalze wieder durch Schwefel- oder Phosphorsäure isoliren lassen, können die in §§ 25, 34 und 130 angegebenen Gesichtspunkte Verwendung finden.

III.

Untersuchung der in Aether löslichen Substanzen, Harze und verwandter Stoffe.

§ 36. Nachdem man die in Petroläther übergehenden Antheile der Pflanze soweit möglich untersucht hat, wird der Rückstand (conf. § 9), welcher bei Einwirkung und längerem Nachwaschen mit ersterer Flüssigkeit nicht in Lösung gegangen ist, vom Filter genommen und das Filter aufbewahrt. Der Rückstand wird bei Zimmertemperatur getrocknet und darauf 7—8 Tage mit reinem Aether macerirt. Ich rathe dasselbe Gefäss, welches schon bei der Extraction mit Petroläther benutzt worden ist, wieder anzuwenden. Hat man dasselbe nur gut ausgewaschen und wieder getrocknet, so braucht man nicht so ängstlich darauf Bedacht zu nehmen, dass aller Rückstand auf das Filter kam. Auf für die in § 47 zu besprechenden Alkoholextractionen sollte man womöglich dasselbe Gefäss und bei den folgenden Filtrationen das Filter, durch welches schon der Petroläther und Aetherauszug ging, verwenden. Den zu diesem Zwecke nöthigen Aether lasse ich mehrere Wochen über krümligem Chlorcalcium stehen und rectificire ihn so, dass von dem Chlorcalcium nichts in das Destillationsgefäss kommt. Um constante Resultate bei der Analyse zu erhalten, ist es wichtig, dass man den Aether möglichst frei von Wasser und Alkohol anwendet. Gewöhnlicher käuflicher Aether würde z. B. aus manchen Gerbsäure haltenden Pflanzentheilen einen Theil letzterer — bald mehr, bald weniger — in Solution bringen, in obiger Weise rectificirter Aether thut das meistens nicht. Da es nicht gut möglich ist, durch käuflichen Aether alle Gerbsäure aus einem Pflanzentheile fortzunehmen, so verzichte ich lieber ganz

darauf, durch Aether erstere zu lösen, und lasse die Gerbsäure erst später durch Alkohol aufnehmen, der mir sie meistens vollständig liefert. Um diesen Zweck zu erreichen, vermeide ich auch die Anwendung höherer Temperatur bei der Aetherextraction, wie ich überhaupt der Ansicht bin, dass man bei diesem Gang der Pflanzenanalysen in den meisten Fällen besser thut, die Lösungsmittel bei Zimmertemperatur wirken zu lassen, sich vorbehaltend, bei einzelnen Specialbestimmungen besondere Portionen des Objectes in der Wärme zu extrahiren.

Auch hier wird es, nachdem der Aether ca. 8 Tage eingewirkt hat, sich zunächst um eine summarische Bestimmung der in ihm löslichen Substanzen handeln, die man auch hier wieder entweder derart ausführt, dass man einen aliquoten Theil des Auszuges in parallelwandigen Glasschalen verdunstet, oder dass man den ganzen Aetherauszug nebst Waschäther dazu verwendet. Ich bringe in der Regel auch hier ein bestimmtes Quantum — etwa auf je 1 g des Pflanzentheiles 5—10 CC. — Aether in Anwendung, ersetze nach dem Maceriren in gut geschlossener Flasche, falls etwas an Aether verloren ging, den Verlust und nehme, nachdem ich gut durchgeschüttelt habe, eine bestimmte Anzahl von CC. der klar abgestandenen oder filtrirten (conf. § 9) Flüssigkeit zur Verdunstung. Der hier bleibende Rückstand muss bei 100—110° bis zu constantem Gewicht getrocknet und dann gewogen werden. Man achte bei diesem Rückstande namentlich darauf, ob nicht noch etwas Fett, welches der Extraction durch Petroläther entgangen ist, beigemengt ist und suche, im Falle dem so wäre, dieses durch Abspülen mit Petroläther zu beseitigen, resp. seine Menge, welche dem in § 9 ermittelten Werthe zuzurechnen und vom Gewichte des Aetherextractes abzuziehen ist, zu ermitteln. Uebrigens ist auch daran zu denken, dass nicht durchaus alle Fette in Petroläther löslich sein müssen. Vom Ricinusöl wissen wir z. B., dass es nur in gewissen Verhältnissen, aber nicht in allen, vom Petroläther aufgenommen wird [1]).

Später filtrire ich den Rest des Aetherauszuges vom Pulverrückstande ab, wasche vollständig mit Aether nach und lasse sich Auszug und Waschäther bei Zimmertemperatur verflüchtigen, während der Pulverrückstand so schnell wie möglich bei gleicher Temperatur von anhängendem Aether befreit wird.

§ 37. Auch hier kann man den Aetherauszug, bevor er verdunstet wird, nach Anleitung von §§ 20 und 132 ff. auf Chlorophyll untersuchen, von welchem ich schon angegeben habe, dass es bei weitem leichter und vollständiger durch Aether wie durch Petroläther aufgenommen wird.

§ 38. Den Theil des Rückstandes der Aetherextraction, welcher

[1]) Jahresber. f. Pharm. 1876, p. 369.

bei Zimmertemperatur verdunstet ist, kann man, wenn möglich, pulvern oder durch Zerreiben mit ausgewaschenem Sand oder reinem Kieselguhr in möglichst feine Vertheilung bringen. Er wird sodann zunächst mit kaltem Wasser behandelt und es wird in dem so herzustellenden Extracte auf etwa vorhandene wasserlösliche Substanzen wie Hämatoxylin, Gallussäure, Catechin, Brenzcatechin, Salicylsäure, Benzoësäure, Salicin, andere Glycoside, Alkaloide (die übrigens in der Regel besser mit etwas essig- oder schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst werden) untersucht. Ein bestimmter Theil des Wasserauszuges kann verdunstet und sein Rückstand gewogen werden. Ueber die Erkennung des Hämatoxylins und verwandter Stoffe siehe § 150, über Gallussäure etc. § 151, über Salicyl- und Benzoësäure siehe §§ 26 und 34, über Glycoside §§ 54 ff. und 165 ff. über Alkaloide namentlich §§ 63 ff. und 171 ff.

§ 39. Den in Wasser unlöslichen Antheil trocknet man wieder, um ihn dann in ähnlicher Weise mit abs. Alkohol zu extrahiren. Bei harzreichen Pflanzen wird man nicht selten einen Theil der Harzbestandtheile etc. auch in Alkohol sich lösen sehen, während nicht selten ein anderer Theil in diesem unlöslich ist. Es wird demnach zunächst auch die Menge der sowohl in Alkohol wie in Aether löslichen Substanzen zu ermitteln sein, indem man diesen letzterwähnten Alkoholauszug gleichfalls verdunstet und seinen Rückstand wägt.

Wir haben dann ermittelt a. die Summe der in Aether löslichen Subst., b. eventuell die Reste vorhandenen Fettes, c. die Menge der zugleich in Aether und Wasser löslichen und d. diejenige der in Wasser unlöslichen, in Aether und zugleich in Alkohol löslichen Bestandtheile, e. die Menge der in Wasser und Alkohol unlöslichen Antheile des Aetherextractes.

§ 40. Die nächste Aufgabe wird nun sein, sich einen genaueren Einblick in die Natur der in Aether allein, resp. in Aether und zugleich in Alkohol löslichen harzigen Substanzen etc. zu verschaffen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung findet man die Harze theilweise in der Zellwand, gewissermassen diese durchtränkend, theilweise als Ausscheidungen in oder auf den Zellen. Auf die Unlöslichkeit in Wasser, die Löslichkeit in Alkohol oder Aether ist hier besonders zu achten, auch darauf, dass die Harze nach Müller durch alkoholische Alkannatinctur roth, durch Anilin violett, nach Hanstein blau gefärbt werden. Auch ein Theil der in § 146 angegebenen Reactionen der Harze liesse sich wohl bei der mikrochemischen Analyse verwerthen.

Makrochemisch ist zunächst zu untersuchen, ob die Harzsubstanz etwa durch Anwendung anderer Lösungsmittel, wie Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Essigäther oder siedenden

abs. Alkohol, oder endlich durch Fällung aus conc. Aetherlösung mit Alkohol oder Petroläther resp. einer anderen geeigneten Flüssigkeit noch in verschiedene Bestandtheile zerlegt werden könne. Desgleichen ist, falls eine in Aether lösliche Substanz nicht von vorne herein schon krystallinisch erlangt war, zu versuchen, ob man sie nicht durch langsame Verflüchtigung einer der (eventuell heissbereiteten) Lösungen in den letztbezeichneten Flüssigkeiten krystallisiren, oder in einen krystallinischen und einen amorphen Antheil zerlegen kann.

Tritt eine dieser Eventualitäten ein, so ist, wo möglich, die Krystallform des gewonnenen Bestandtheiles zu bestimmen, auch dabei zu beachten, ob nicht unter dem Mikroskope verschiedene Krystallisationen erkannt werden, welche es wahrscheinlich machen, dass auch hier noch ein Gemenge vorliege [1]).

§ 41. Von besonderem Interesse wird es weiter sein, zu erfahren, ob die in Aether lösliche, in Alkohol und Wasser unlösliche Substanz sich in alkoholischer oder wässeriger Lösung von Kalihydrat löse, ob man dementsprechend Ursache habe, an die Gegenwart einer Harzsäure (siehe § 145) zu denken, resp. falls man in diesen Flüssigkeiten nicht lösen konnte, ob die Gegenwart eines indifferenten Harzes oder eines schwer zersetzbaren Harzanhydrides anzunehmen sei. Man führt diese und die folgenden Versuche mit einer grösseren Menge der in Aether löslichen Bestandtheile, die man sich zu diesem Zwecke besonders dargestellt hat, aus.

Wäre indifferentes Harz oder ein schwerzersetzbares Harzanhydrid vorhanden, so könnte man, nachdem es durch Umkrystallisiren, eventuell Fällen etc. nach Möglichkeit gereinigt wurde, mit der Substanz eine Elementaranalyse unternehmen, auch feststellen, ob dieselbe durch conc. Schwefelsäure, resp. Schwefelsäure und Zucker, gefärbt wird, ob sie bei Einwirkung ätherischer Bromlösung ein Substitutionsproduct liefert und wie die Zusammensetzung desselben ist. Desgleichen hat man zu prüfen, ob das Harzanhydrid leicht oder schwer durch Salpetersäure gelöst und oxydirt wird, ob nach Einwirkung derselben durch Wasser wieder die unveränderte Substanz, oder ein Nitroproduct gefällt wird, oder ob Oxydationsproducte und welche, ob etwa Pikrinsäure [2]) Oxalsäure (§§ 81 und 219), Bernsteinsäure (§ 220) entstanden sind.

§ 42. Wichtig ist es ferner, die Producte kennen zu lernen, welche unter Einfluss schmelzenden Kali- oder

[1]) Ueber eine derartige Trennung des Harzgemenges aus Lärchenschwamm arbeitete Masing, Pharm. Ztschr. f. Russland. Jg. 9, p. 394 (1870).

[2]) Bitterschmeckende gelbe zwei und zweigliedrige Krystalle, schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, Haut, sowie Wolle etc. gelbfärbend, in Kalilösung beim Erwärmen mit Cyankalium, Schwefelkalium oder Traubenzucker blutroth werdend.

Natronhydrates gebildet werden[1]). Man mengt die möglichst feingepulverte Harzsubstanz, nicht viel mehr als ca. 10 g auf einmal, mit ca. 6—8 Th. des Alkalihydrates und trägt das Gemenge portionsweise in einem nicht zu kleinen zuvor erhitzten Silbertiegel ein, in welchem man solange unter zeitweisem Umrühren mit einem Silberspatel erhitzt, bis die Masse gleichmässig fliesst. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt in Wasser gelöst und die Lösung durch zugesetzte Schwefel- oder Salzsäure etwas übersättigt. Als Zersetzungsproducte sind hier besonders zu berücksichtigen: Fettsäuren, namentlich Butter- und Baldriansäure (vergl. §§ 25, 34 und 139), Pyrogallol, Phloroglucin und Resorcin, Benzoë- (§ 26), Paraoxybenzoë- und Protocatechusäure. Die Mehrzahl dieser Substanzen lässt sich nach dem Ansäuern durch Aether ausschütteln, die flüchtigen Fettsäuren würden auch schon vorher durch Petroläther fortgenommen werden können.

Hat man letzteres bewerkstelligt, so würde Resorcin durch Aetherausschüttelung, eventuell nachfolgender Destillation als eine krystallinische, süsslich schmeckende Substanz erhalten werden, welche mit Eisenchlorid dunkelviolett, mit Chlorkalklösung violett und mit Ammoniak rosenroth wird. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und schmilzt bei 99°. Phloroglucin ist gleichfalls sehr süssschmeckend und theilt die meisten Reactionen des vorigen, färbt sich aber mit Eisenchlorid violettroth und mit Chlorkalksolution nur vorübergehend rothgelb. Es schmilzt bei ca. 220°.

Pyrogallol schmeckt bitter, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 115°, reducirt Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen, färbt sich mit letzteren blauschwarz, scheidet aus Silber-, Gold-, Platin- und Quecksilbersalzen Metall ab und giebt mit Alkalien an der Luft rasch rothe, dann braune Lösungen, (mit Kalkwasser vorübergehend violette und purpurrothe).

Protocatechusäure reagirt sauer, löst sich in Wasser schwer, färbt reine Eisenoxydulsalze nicht, reine Eisenoxydsalze dunkelgrün, Gemenge beider violett. Die grüne Eisenchloridmischung wird durch Kali roth, dann durch Salzsäure violett gefärbt; sie reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung Silber, unterscheidet sich aber von den 3 voraufgehenden Substanzen dadurch, dass sie alkalische Lösung von Kupfertartrat nicht reducirt. Durch Bleiacetat wird sie gefällt und der Niederschlag ist in Essigsäure löslich.

Paraoxybenzoësäure schmilzt bei 210°, ist in kaltem Wasser schwerlöslich, giebt mit Eisenchlorid gelben Niederschlag, welcher sich im Ueberschusse desselben leicht löst.

Ueber Orcin und Betaorcin siehe § 158[2]).

---

[1]) Vergl. Hlasiwetz & Barth in den Annalen der Chem. u. Pharm. B. 130 p. 354 (1864).

[2]) Ueber die Ferulasäure vergl. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1866 p. 95.

§ 43. Dass es von Nutzen sein kann, mit einem Theile des Harzes auch eine trockene Destillation vorzunehmen, ist bereits in § 27 angegeben. Ausser dem dort erwähnten fluorescirenden, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslichen, bei 240° schmelzenden Umbelliferon wären dabei auch Brenzcatechin (§ 151), welches sich mit Eisenoxyduloxydsalzen grün färbt, Pyrogallol etc. zu berücksichtigen.

§ 44. Auch die übrigen Theile des durch Aether isolirten Harzgemenges, d. h. etwa durch Alkohol extrahirte Antheile desselben, können nach Anleitung der §§ 40—43 geprüft werden. Häufiger noch als in den in Alkohol unlöslichen Harzen wird man hier Harzsäuren constatiren. Sollte ein Theil oder alles in Alkohol lösliche Harz auch von wässriger Alkalilauge aufgenommen worden sein, so könnte man zunächst die filtrirte Lösung ohne anzusäuern mit Aether schütteln und untersuchen, ob nicht dieser direct Substanzen aufnimmt. In solcher Weise habe ich z. B. aus dem Päoniasamen des Päoniofluorescin isolirt (§ 147). Man achte weiter auf Chrysophansäure und verwandte Substanzen (§§ 148 und 149) auch Quercitrin und Quercetin (§ 152), überhaupt die in §§ 150—158 besprochenen Körper.

§ 45. Man berücksichtige ferner, dass durch Einwirkung von Alkalihydrat auf gewisse den Harzen nahestehende Anhydride z. B. Santonin Alkalisalze entstehen können, welche auf Zusatz überschüssiger Salz- oder Essigsäure nicht sofort wieder zu unlöslichem Anhydrid, Wasser etc. zerlegt zu werden brauchen. Beim Santonin entsteht nach Sättigung der wässrigen alkalischen Lösung zunächst die in Wasser lösliche Santonsäure. Ist eine gewöhnliche Harzsäure mit ihm gemengt, so kann diese aus der alkalischen Solution durch Salz- oder Essigsäure niedergeschlagen und dann gleich abfiltrirt werden. Das Filtrat giebt erst nach mehrtägigem Stehen oder beim Ausschütteln mit Chloroform das Santonin wieder ab. Ich habe auf diese Erfahrung hin eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Santonins in Vorschlag gebracht, welche in § 154 beschrieben werden soll.

§ 46. Einen Theil des gepulverten Objectes kann man auch direct mit Aether extrahiren und die so in Lösung gebrachte Substanz wägen. In den meisten Fällen wird das Gewicht derselben gleich sein der Summe der nach § 9 durch Petroläther und der nach § 36 durch Aether ausgezogenen Substanzen. Sollten sich Differenzen zu Ungunsten dieser directen Aetherextraction ergeben, so muss der wieder getrocknete Rückstand der zu untersuchenden Substanz auch noch mit Petrolaether ausgezogen werden und man wird dann wohl noch auf einen Bestandtheil des Objectes aufmerksam gemacht werden, welcher nicht in die Gruppe der ätherischen oder fetten Oele gehört. Den mit Aether, resp. auch dann noch mit Petroläther erschöpften Rückstand kann man, nachdem er ge-

trocknet worden, mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auskochen und controliren, ob durch diese noch etwa Substanzen, z. B. Kautschouk oder dergl. in Lösung gebracht werden (§ 127).

IV.

Untersuchung der in absolutem Alkohol löslichen Substanzen: Harze, Gerbsäuren, Bitterstoffe, Alkaloide, Glycosen etc.

§ 47. Der Rückstand des Untersuchungsobjectes, welcher bereits mit Petroläther und Aether erschöpft wurde (conf. § 36), wird wieder vom Filter genommen, bei Zimmertemperatur getrocknet und nun mit soviel absolutem Alkohol übergossen, dass auf je 1 g des ursprünglich benutzten Objectes 10 CC. des Alkohols kommen. Wiederum wird ca. 5—7 Tage hindurch macerirt, dann der etwa verdunstete Alkohol ersetzt, nochmals gut durchgemischt und durch das bei den früheren Filtrationen benutzte Filter gegossen, wobei nach Möglichkeit eine Verdunstung vermieden werden muss. Von dem Filtrate wird eine gemessene Menge, etwa 10 CC, in tarirter Platinschale verdunstet, bei 110° getrocknet, bis constantes Gewicht eingetreten ist, und gewogen. Nach dem Wägen wird der Rückstand verbrannt, um vorhandene Aschensubstanzen von dem Resultate der ersten Wägung in Abzug bringen zu können. Nachdem solchergestalt eine summarische Bestimmung der in Petroläther und Aether unlöslichen, in Alkohol löslichen Bestandtheile des Objectes vorgenommen worden, kann auch hier der Filterrückstand durch abs. Alkohol ausgewaschen und der Waschalkohol mit dem Reste des früher erhaltenen Filtrates concentrirt werden, was man zweckmässig in einer Kochflasche durch Destillation bei Luftverdünnung vornimmt. Den letzten Rest der Flüssigkeit bringt man in eine Glasschale und lässt über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur austrocknen.

§ 48. Den so erhaltenen Trockenrückstand behandelt man zunächst mit einer gemessenen Wasserquantität. Um die Menge des Antheiles, welcher sowohl in dieser Flüssigkeit wie in Alkohol löslich ist, zu erfahren, verdunstet man einen gleichfalls genau abgemessenen Theil des Wasserauszuges und wägt den bei 110° bis zu constantem Gewicht getrockneten Rückstand.

Der Rest des Wasserauszuges wird zu den in §§ 49, 50 und 70 beschriebenen Versuchen verwendet; was sich in Wasser nicht löst, wird einigemale mit ammoniakhaltigem Wasser (1 : 50) behandelt so lange, als dieses etwas aufnimmt. Den Ammoniakauszug kann man unter Zusatz von etwas überschüssiger Essigsäure eindampfen, den Rückstand mit wenig Wasser auf ein tarirtes Filter bringen, auswaschen, trocknen und wägen. Die bräunlichen Massen, welche hier erhalten werden, sind in der Regel als Phlobaphene (§ 108,

siehe auch §§ 160 und 163) in Rechnung zu bringen, welche einer Zersetzung von Gerbsäure entstammen. Der in ammoniakhaltigem Wasser unlösliche Antheil wird wieder über Schwefelsäure getrocknet und kann dann in ähnlicher Weise wie die in Aether löslichen Harze untersucht werden (conf. §§ 39—45, desgl. §§ 145 und 146). Hätte man Ursache, an die Gegenwart eines in Aether unlöslichen, in Alkohol löslichen Alkaloides zu denken, so könnte man nach der Behandlung mit ammoniakhaltigem Wasser auch noch eine solche mit etwas schwefelsäurehaltigem Wasser vornehmen (siehe über Alkaloide §§ 55 ff., 63 ff. und 171 ff.).

Untersuchung der Gerbsäuren.

§ 49. Einen Theil des mit reinem Wasser aus dem Alkoholextracte gewonnenen Auszuges versetze man, falls Eisenoxyduloxydlösungen den Auszug blauschwarz färben und Leimlösung in demselben Niederschläge veranlasst, so lange mit Bleiacetat, als dieses einen Niederschlag bewirkt. Letzterer wird sogleich auf einem tarirten Filter abfiltrirt, nicht zu lange (3—4 mal) mit (je 3—5 CC.) Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen (§ 52 I). Der Niederschlag wird sodann vom Filter genommen, dieses mit Ammoniumnitrat in einen Porzellantiegel gebracht und verbrannt, später auch der Niederschlag verbrannt und schliesslich auf dem Gebläse bis zu constantem Gewicht geglüht. Das Gewicht des dann gewogenen Bleioxydes wird von dem früher ermittelten Gewichte des Bleiniederschlages abgezogen, der Rest als Gerbsäure oder durch Bleioxyd fällbarer Bitterstoff oder durch Bleioxyd fällbare Pflanzensäure (§ 80) notirt. Das Filtrat vom Bleiniederschlage nebst Waschwasser wird nach § 70 weiter verwerthet.

§ 50. Mit einem anderen gleichgrossen Theile des Wasserauszuges, von § 48 verfährt man ähnlich, ersetzt aber das Bleiacetat durch neutrales Kupferacetat (§ 52 II). Auch hier ist in ähnlicher Weise das Gewicht des Kupferoxydes im Niederschlage zu ermitteln, vom Gesammtgewichte des letzteren abzuziehen. Berechnet sich für beide Versuche die gleiche Menge fällbarer organischer Substanz, so wird man in der Regel ziemlich sicher sein können, dass man nur Gerbsäure gefällt hatte. Differiren beide insofern, als durch Bleiacetat eine grössere Menge organischer Substanz niedergeschlagen worden, wie durch Kupferacetat, so wird man gewöhnlich berechtigt sein, anzunehmen, dass durch ersteres ausser Gerbstoff auch noch andere Substanzen, wie Bitterstoffe oder Säuren, gefällt worden sind, deren Menge sich durch Subtraction des Gewichtes durch Kupferacetat gefällter Substanz vom Gewichte der durch Bleiacetat niedergeschlagenen, annähernd bestimmen lässt. Mitunter wird unter diesen Umständen das Gewicht des durch Kupferacetat gefällten Antheiles einen einigermassen befriedigenden

Ausdruck für die Menge des Gerbstoffes gewähren (conf. übrigens §§ 52 und 80).

Allerdings darf bei der grossen Verschiedenheit der in der Natur vorkommenden Gerbstoffe nicht überall ein solches Resultat erwartet werden.

§ 51. Als allen Gerbstoffen gemeinschaftliche qualitative Reactionen sind zu erwähnen, dass sie aus wässrigen Lösungen durch Leimlösung, manche Eiweisssubstanzen, Blei- und Kupferacetat, Zinnchlorür etc. gefällt werden, dass sie, wenigstens beim Erwärmen, aus alkalischer Kupferlösung Oxydul, aus Silber- und Goldlösungen Metall abscheiden, dass sie Eisenoxyduloxydlösungen tintenfarben oder dunkelgrün machen und mit Haut Leder geben. Einzelne Gerbstoffe werden auch durch Mineralsäuren, durch Brechweinstein gefällt, desgl. durch Alkaloide; man beobachtet aber nicht selten, dass, wenn in einer Pflanze Gerbstoff und Alkaloid zusammen vorkommen, der betreffende Gerbstoff mit dem Alkaloid derselben Mutterpflanze keine schwerlösliche Verbindung eingeht.

Für die mikrochemische Untersuchung auf Gerbstoffe wird ebenfalls die ersterwähnte Reaction der Eisensalze, desgl. die Eigenthümlichkeit verwerthet, dass die sie führenden Zellen mit Kaliumbichromat rothbraun, mit Anilin violettroth, mit verdünnter Chlorzinkjodlösung (vergl. § 249 Anm.) röthlich oder violett gefärbt werden.

Die grosse Verschiedenheit der Gerbstoffe (§ 159 ff.) macht es überaus schwierig, in Bezug auf ihre Ermittelung allgemeingültige Regeln aufzustellen. Ich habe mich dadurch veranlasst gesehen, durch einige meiner Schüler[1]) das Verhalten der wichtigeren Gerbstoffe gegen die zur quantitativen Bestimmung empfohlenen Reagentien prüfen zu lassen. Bevor ich ein kurzes Resumé über die von ihnen erhaltenen Resultate gebe, will ich hier noch die Bemerkung einschalten, dass nach meiner Ansicht im Ganzen die Bestimmung der Gerbstoffe nach Alkoholextraction, wie ich sie hier empfohlen habe, der Bestimmung nach Extraction mit Wasser vorzuziehen ist. Voraussetzung ist dabei allerdings, dass der Pflanzentheil sehr fein gepulvert war, dass die zu ermittelnde Gerbsäure in alkoholfreiem Aether unlöslich ist, dass der Auszug bei Luftverdünnung destillirt und, wie in § 47 vorgeschrieben, verdunstet worden. Nimmt man Alkohol, der auch schon von Loewe empfohlen worden, zur Extraction der Gerbstoffe, so hat man zunächst den Vortheil, dass Pflanzenschleim (sog. Pectin) und ähnliche Substanzen, welche unter Umständen bei der Bestimmung des Tannins grosse Fehler bedingen, ausgeschlossen sind. Dazu

[1]) Vergl. Günther in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1870 p. 161, p. 193, p. 225 und Beitr. z. Kenntniss der in Sumach, Myrobalanen etc. vork. Gerbsäuren Diss. Dorpat 1871.

kommt aber weiter noch der Umstand in Betracht, dass Wasser aus Pflanzentheilen, welche reich an Eiweisssubstanzen sind, oft überhaupt gar nicht alle Gerbsäuren aufnimmt und dass beim Concentriren ihrer Wasserlösungen manche Gerbstoffe sich viel leichter, als beim Eindampfen ihrer Alkoholsolutionen, zersetzen. Es kann allerdings auch wohl vorkommen, dass aus sehr eiweissreichen Pflanzentheilen kalter abs. Alkohol nicht alle Gerbsäure auszieht; ich würde aber in solchem Falle immer noch lieber zum Auskochen der mit abs. Aether zuvor erschöpften Masse, wie zur Extraction mit Wasser schreiten (siehe auch §§ 95 und 162).

Das aber muss hier ausdrücklich hervorgehoben werden, dass man, wo die Gerbsäure durch Alkohol in Lösung gebracht wurde, später den Alkohol vollständig beseitigen muss, weil fast alle folgenden Gerbsäurebestimmungen in Wasserlösung vorgenommen werden müssen, ja weil selbst kleine Beimengungen von Weingeist zur Wasserlösung oft schon grosse Fehler bedingen können.

§ 52. Sehen wir uns nun einmal die wichtigeren Methoden, welche zur Ermittelung der Gerbsäuren empfohlen worden sind, an.

I. Eine Fällung der Gerbsäure durch neutrales Bleiacetat hat Pribram[1]) in Vorschlag gebracht. Nimmt man einen nicht zu grossen Ueberschuss des Fällungsmittels, so ist die Fällung der meisten Gerbsäuren eine ziemlich vollständige, nur bei der Gallusgerbsäure, der Catechu-, Kino- und Kaffeegerbsäure scheint sich, weil das Bleisalz nicht ganz unlöslich ist, ein Theil der Säure der Fällung zu entziehen. Da aber auch die Niederschläge nicht immer von gleichmässiger Zusammensetzung erlangt werden, so dürfte es schwer sein, mit Hülfe einer Titrirung durch Bleilösung die Gerbstoffe zu ermitteln. Ein Theil der Bleiniederschläge (Eichenrinden-, Weidenrindengerbstoff) wird weiter beim längeren Auswaschen durch Wasser derart zerlegt, dass wieder zum Theil Gerbsäure in Lösung geht, diese auch wohl schon tiefergehende Zersetzungen erfährt. Aus allen diesen Gründen habe ich oben empfohlen, aus nicht zu verdünnter Lösung zu fällen, den Niederschlag nicht zu lange auszuwaschen und die Gerbsäure aus dem Glühverlust des zuvor getrockneten Niederschlages zu ermitteln. Eine recht befriedigende Bestimmung wird man in der Regel so z. B. bei Ratanhia-, Tormentill-, Sumach-, Dividivi-, Myrobalanen-, Knoppern-, Eichenrinden-, Weidenrindengerbstoff und hie und da auch wohl bei Gallusgerbsäure erlangen.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 5 p. 455 (1866). Vergl. auch Jacobson im Chem.-techn. Repert. Jg. 1866. B. 2 p. 85, Stein in der Schweiz. polyt. Zeitschr. B. 2 p. 169 und Gietl, Zeitschr. f. anal. Chem. B. 11 p. 144 (1872), Schmidt, Zeitschr. d. österr. Apothekervereins, Jg. 12 p. 374 (1874).

II. Kupferacetat wurde durch Sackur[1]) in Vorschlag gebracht, um Gerbsäuren niederzuschlagen. Auch hier wurde selten eine constante Zusammensetzung der mit ein und derselben Säure hergestellten Präcipitate beobachtet und auch hier stellte es sich als zweckmässig heraus, aus ziemlich concentrirter Lösung zu fällen und nicht zu lange auszuwaschen, die Bestimmung aber gewichtsanalytisch, wie ich es oben beschrieben habe, auszuführen.

III. Zinnchlorür und Ammoniumzinnchlorür, welche von Riesler-Beunat[2]) und Persoz[3]) zur Gerbstoffbestimmung empfohlen worden sind, fällen die meisten Gerbsäuren weniger vollständig, als die beiden ersterwähnten Fällungsmittel. Ausserdem entstehen die Präcipitate langsam; dieselben sind aber meistens von ziemlich gleichmässiger Zusammensetzung. Aus ersteren Gründen wird auch hier die Ermittelung am genauesten ausfallen, wenn man den nicht zu lange ausgewaschenen Niederschlag bei 100° trocknet und wägt, sodann aber mit salpetersaurem Ammon durchtränkt, verbrennt, glüht, das Zinnoxyd wägt und wiederum die Gerbsäure aus der Differenz der beiden Wägungen findet. Da der letzterwähnte Vorzug aber die angegebenen Mängel der Bestimmungsweise nicht ausgleichen kann, so habe ich weiter für die hier vorliegenden Zwecke nicht auf die Fällung mit Zinnchlorür reflectirt.

IV. Brechweinstein, der von Gerland[4]) und Koller[5]) zum Titriren des Gerbstoffes empfohlen wurde, wird nur für einige wenige Fälle befriedigende Resultate gewähren, weil selbst bei Zusatz von Salmiaksolution der Moment schwer zu finden ist, wo genügende Mengen des Reagens zugesetzt wurden und weil ein Theil der so entstehenden Gerbsäureniederschläge sich schnell wieder zersetzt. Einige Gerbstoffe (Rhabarbergerbstoff) werden übrigens durch Brechweinstein überhaupt nicht gefällt.

V. Ammoniakalische Lösung von Zinkacetat soll

---

[1]) Gerberzeitung B. 31 p. 32. Siehe auch Wolff in d. Krit. Blättern f. Forst- und Jagdwissensch. B. 44 p. 167, Fleck in Wagner's Jahresber. f. techn. Chem. Jg. 1860 p. 531, Hallwachs in der Zeitschr. für anal. Chem. B. 5 p. 234 (1866).

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie. 2 p. 287 (1863).

[3]) Traité de l'impression des tissus T. 1 p. 282. Die Methode, welche P. empfiehlt und bei welcher aus dem Volum des Niederschlages die Gerbsäure berechnet werden soll, giebt nach Gauhe (Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 3 p. 130. 1864) und Cech (Stud. über quant. Best. der Gerbsäuren. Inauguraldissertation, Heidelberg 1867) den Gerbsäuregehalt zu hoch an. Ich benutze diese Gelegenheit, um auf die Arbeiten der beiden letztbezeichneten Autoren, welche eine Kritik der wichtigeren Bestimmungsmethoden für Gerbstoffe beabsichtigen, aufmerksam zu machen.

[4]) N. Jahrb. f. Pharm., B. 26 p. 20 (1866).

[5]) Koller hat nach dieser Methode die Gerbsäure der Pomeranzenschalen bestimmt (N. Jahrb. f. Pharm., B. 25 p. 206, 1866).

nach Terreil[1]), Carpené[2]) und Barbieri[3]) zur Bestimmung der Gerbsäure in der Art angewendet werden, dass letztere durch einen Ueberschuss des Reagens aus kochender Lösung gefällt und nach dem Abkühlen der zuvor durch Eindampfen concentrirten Mischung abfiltrirt wird. Der Niederschlag soll später in Schwefelsäure gelöst und die Gerbsäure dann durch Kamäleon titrirt werden. Ich habe hier allerdings zuzugeben, dass einige Gerbsäuren in dieser Weise ermittelt werden können, muss aber darauf aufmerksam machen, dass der Wirkungswerth der in Pflanzen vorkommenden Gerbsäuren, resp. ihrer Zinkverbindungen, gegen Kaliumhypermanganat verschieden ist, und dass für manche derselben dieser Wirkungswerth noch aufgesucht werden muss. Zum Theil aus letzteren Grunde hatten wohl die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen der Weingerbsäure nur geringen Werth.

VI. Eisenoxydacetat, combinirt mit Natriumacetat, hat Handtke[4]) zur Bestimmung der Gerbstoffe aus Eichenrinde, Valonnen, Dividivi, Sumach und Catechu benutzt. Nicht geeignet fand er das Reagens zur Fällung der in Rheum, Filexarten, Kaffee u. a. Pflanzen vorhandenen Gerbstoffe, und selbst bei den ersterwähnten fiel die Bestimmung nur bei einer gewissen Concentration, bei der die Niederschläge 45,8 % Eisenoxyd enthalten sollen, befriedigend aus.

Noch weniger verwerthbar wird die colorimetrische Untersuchung Wildensteins[5]) sein, bei welcher die Intensität der auf mit Eisenoxydcitrat getränktem Papier beobachteten Flecken einen Ausdruck für die in einer Lösung vorhandene Gerbsäuremenge abgeben soll.

VII. Dass man bei manchen Gerbsäure enthaltenden Pflanzentheilen eine für technische Zwecke befriedigende Ermittelung der ersteren durch Titriren mit Kaliumhypermanganat erreichen kann, haben Monier[6]), Cech[7]), Löwenthal[8]) u. A. gezeigt. Ziemlich alle Autoren sind aber darin einig, dass bei Untersuchung von Pflanzenauszügen nur dann auf diesem Wege ein befriedigendes Resultat erlangt werden kann, wenn man in stark verdünnter Lösung (ca. 1—400) titrirt und dabei auf vollständige Oxydation verzichtet. Löwenthal u. A. haben gezeigt, dass man zweckmässig in folgender Weise verfährt. Die zu untersuchenden Auszüge werden mit einer bekannten Menge von Indigocarminlösung, deren Wirkungswerth gegen Kaliumhypermanganat zuvor ermittelt wurde, gemengt. Die Mischung wird dann so lange mit Kaliumhypermanganat versetzt, bis die blaue

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem., B. 13 p. 243 (1874).
[2]) ib. B. 15 p. 112 (1876).
[3]) ib. B. 16 p. 123 (1877). Siehe auch Kathreiner ib. B. 18 p. 113 (1879).
[4]) Journ. f. pr. Chem., B. 81 p. 345.
[5]) Zeitschr. f. anal. Chem., B. 2 p. 137 (1863).
[6]) Compt. rend. T. 46 p. 447.
[7]) a. a. O.
[8]) Journ. f. pr. Chem. B. 81 p. 150.

Indigofärbung einer grünen Platz gemacht hat. Durch zuvorige Controleversuche mit gewogenen Mengen der reinen Gerbsäure muss der Wirkungswerth derselben gegen das Reagens festgestellt werden. Bei seinen Controleversuchen hat Günther ermittelt, dass je 16 Th. Sauerstoff aus dem Hypermanganat oxydiren 32,5 Th. Gallusgerbsäure, 33 Th. Sumachgerbsäure, 25 Th. (5,54) Catechugerbsäure, 24 Th. (5,32) Catechusäure[1]), 28 Th. Kinogerbsäure, 34—37 Th. Ratanhiagerbsäure, 35 Th. Tormentillgerbsäure, 34 Th. Kaffeegerbsäure, 32 Th. Eichenrindengerbsäure.

In den Eichenrinden hat Neugebauer mittelst Kaliumhypermanganat die Gerbsäure derart bestimmt, dass er von der Fähigkeit der Thierkohle, Gerbstoff aus Wasserlösung völlig zu absorbiren, Gebrauch machte. Der betreffende Auszug wurde von ihm in zwei gleiche Theile getheilt. In einem Theile wurde direct mit Kamäleon titrirt, im anderen nach Absorption mittelst Thierkohle. Aus der Differenz beider Bestimmungen berechnete er den Gerbstoff, indem er annahm, dass die Substanzen, welche in der mit Thierkohle behandelten Flüssigkeit wirkten, fremde Körper waren. Löwenthal (siehe später) titrirt einen Theil der Flüssigkeit direct, einen anderen Theil, nachdem er aus demselben durch Leim die Gerbsäure niedergeschlagen hatte (XII). Der Kamäleonverbrauch der zweiten wird von dem der ersten Bestimmung abgezogen und aus dem Rest die Gerbsäure berechnet.

Hätte man in ein und derselben Lösung Gallussäure und Gerbsäure oder Catechin und Catechugerbsäure, so könnte man annähernde Bestimmungen beider nach Löwenthal erreichen (siehe auch § 164 ff.). Der von letzterem zugesetzte Leim bewirkt nur geringen Fehler, welcher wohl meistens unberücksichtigt bleiben kann.

VIII. Löwenthal[3]) hat in ähnlicher Weise wie mit Kaliumhypermanganat auch mit Chlorkalk bei Gegenwart von Indigocarmin die Gerbsäuren titrirt, die Resultate der Bestimmung fallen aber leicht wegen gleichzeitig anwesender Beimengungen zu hoch aus.

Ueber die Vorschläge von Commaille[4]) und Millon[5]), die durch Gerbsäure bewirkte Reduction der Jodsäure zur quantitativen Bestimmung ersterer auszunutzen, hat sich schon Cech[6]) ungünstig ausgesprochen.

---

[1]) Hier in den Angaben für Catechugerb- und Catechusäure liegt ein Rechenfehler vor, falls man denselben corrigirt, so ergeben sich die in Klammern daneben gesetzten Zahlen. Bei einer Revision, welche Lehmann („Vergl. Unters. einiger Catechu- und Gambir-Proben". Diss. Dorpat 1880) ausführte, fand dieser den Wirkungswerth von 16 O = 5,14 Catechugerbsäure und = 4,84 Catechin.

[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 10 p. 1 (1871).

[3]) a. a. O.

[4]) Compt. rend. T. 59 p. 599 (1864).

[5]) Annal. de Chim. et de Phys. 3 Ser. T. 12 p. 26.

[6]) a. a. O.

Die Entfärbung, welche eine Jodlösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat durch Gerbsäure erfährt, räth Jean[1]) zur Bestimmung der letzteren zu benutzen. Er giebt an, dass 1 Th. Galläpfelgerbsäure 4 Th. Jod entfärben soll und behält sich vor, auch über den Wirkungswerth anderer Gerbsäuren Versuche anzustellen. Dass auch Gallussäure Jod entfärbt, giebt Jean zu; er räth, wo beide vorhanden sind, zunächst eine summarische Bestimmung auszuführen und später in einer zweiten Portion der Flüssigkeit, nachdem durch Gelatine oder Haut die Gerbsäure beseitigt wurde, die Gallussäure allein zu ermitteln. Die Gerbsäurelösung, welche zur Titrestellung verwendet wird, soll 1 Th. auf 1000 Th. Wasser enthalten. Vor dem Titriren sollen auf je 10 CC. derselben 2 CC. 25 procentiger Lösung kryst. Natriumcarbonates zugesetzt werden. Auch hier muss hervorgehoben werden, dass auch viele andere organische Verbindungen ähnlich wie Gerbsäure wirken.

IX. Den Umstand, dass Gerbstoff bei Gegenwart von Kalihydrat schnell Sauerstoff der Luft absorbirt, hat Mittenzwey[2]) zur Ermittelung des ersteren benutzt. Für die Pflanzenanalyse wird auch diese Methode in den meisten Fällen nicht verwerthet werden können. Dass sie auch selbst mit den gewöhnlich benutzten Gerbsäuren keine befriedigenden Resultate liefert, hat schon Cech gezeigt.

X. Keine guten Resultate haben die meisten Bearbeiter ferner bei Anwendung der von Wagner[3]) proponirten Titrirung mit Cinchoninsulfatlösung erhalten, bei welcher essigsaures Rosanilin als Indicator benutzt werden soll. Fast alle, welche die Methode controlirt haben, fanden, dass die Voraussetzung, Rosanilin färbe erst dann die Flüssigkeit roth, nachdem alle Gerbsäure durch Cinchonin niedergeschlagen worden, nur bei einzelnen Gerbsäuren zutrifft, nicht aber bei allen. Wenn man an dem Eintritt rother Färbung in der Gerbsäurelösung das Ende der Reaction erkennen soll, so ist gezeigt worden, dass dieser bei einzelnen Gerbstoffen schon dann wahrgenommen wird, wenn noch lange nicht aller Gerbstoff gefällt wurde. In manchen Fällen würden sich wohl durch Cinchonin bessere Erfolge erreichen lassen, wenn man mit einem Ueberschuss desselben die Gerbsäure fällt, filtrirt und den Cinchoninüberschuss durch Kaliumquecksilberjodid rücktitrirt; so hat Clark z. B. im Thee die Gerbsäure bestimmt. (Siehe § 65).

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 16 p. 123 (1877).

[2]) Journ. f. pr. Chem. B. 91 p. 81 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 3 p. 484 (1864). Siehe auch Terreil in der Zeitschr. des österr. Apothekervereins. Jg. 12 p. 377 (1874).

[3]) Zeitschr. f. anal Chemie. B. 5 p. 1 (1866). Siehe auch Salzer ib. B. 7 p. 70 (1868), Büchner ib. p. 139, Clark im Americ. Pharm. Journ. Vol. 48 p. 558 (1876).

XI. Sehr häufig macht man bei der Gerbstoffbestimmung von dem Verhalten des Leims und der Haut gegen Gerbsäure Gebrauch. Die Bestimmung kann entweder in der Weise ausgeführt werden, dass man die Gewichtszunahme feststellt, welche ein gewogenes Stück Haut, die zuvor von den in kaltem Wasser und in Petroläther löslichen Substanzen befreit wurde, bei längerem Liegen in einer Gerbsäurelösung erfährt, oder dass man die Differenz des specifischen Gewichtes feststellt, welche vor und nach der Absorption des Gerbstoffes aus einer Lösung wahrgenommen wird und aus dieser Differenz die Menge des letzteren berechnet. Hammer[1]) hat für Gallusgerbsäure eine Tabelle zusammengestellt, aus welcher die Gerbsäuremenge abgelesen werden kann, für andere in der Praxis wichtige Gerbsäuren wird man, falls man von diesem Untersuchungsverfahren Gebrauch machen will, zunächst gleichfalls festzustellen haben, wie sich die Differenz der spec. Gewichte zu der Menge der vorhanden gewesenen Säure verhält.

XII. Man hat weiter versucht, die Gerbsäure durch Leim niederzuschlagen und aus dem Gewichte des Niederschlages die Gerbsäuremenge zu entnehmen. Hier tritt aber der Uebelstand hervor, dass einmal diese Niederschläge nicht schwer löslich und dass sie weiter nicht constant genug sind, um zu gewichtsanalytischer Bestimmung verwendbar zu sein. Namentlich beim Auswaschen des Niederschlages mit reinem Wasser giebt ersterer meistens bedeutende Mengen der Gerbsäure an die Flüssigkeit ab.

Es ist deshalb am besten, die Reaction des Leimes in der Weise zu verwerthen, dass bei Gegenwart einer Substanz, welche die Löslichkeit der Leimgerbsäure-Verbindung verringert, von einer Gelatinelösung, deren Wirkungswerth gegen die betr. Gerbsäure zuvor ermittelt wurde, so lange zu der Lösung der letzteren zugesetzt wird, bis kein weiterer Niederschlag erfolgt. Zur Verringerung der Löslichkeit des Niederschlages hat man früher einen Zusatz von Alaun zum Leim empfohlen (Müller[2]); besser scheint der von Schulze[3]) in Vorschlag gebrachte Zusatz von Chlorammonium oder

[1]) Journ. f. pract. Chem. B. 81 p. 159. Siehe auch Löwe, Zeitschr. f. anal. Chem. B. 4 p. 365 (1865), desgl. Hallwachs und Cech a. a. O. Auch Dawy hat schon durch Haut die Gerbsäure und zwar gewichtsanalytisch bestimmt (Chem. News Jg. 1863 p. 54 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 2 p. 419).

[2]) Arch. f. Pharm. B. 38 p. 147 (1845). Bei seinen Versuchen, einen Indicator zu ermitteln, welcher beim Titriren das Ende der Reaction anzeigen könnte, war Gauhe nicht vom Glück begünstigt (Jodamylum). Vergl. Zeitschr. f. anal. Chem. B. 5 p. 232 (1866). Auch Cech, welcher Eisenlösung zu demselben Zweck verwerthete, ist mit dieser nicht völlig zufrieden. Siehe auch Hallwachs a. a. O.

[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 5 p. 455 (1866). Vergl. ferner Salzer ib. B. 7 p. 70 (1868) und Johanson „Beitr. z. Chemie der Eichen-, Weiden- und Ulmenrinde" Diss. Dorpat 1875 p. 72 und p. 76, desgl. Lehmann a. a. O. — Ueber eine neuere kritische Beurtheilung der wichtigeren Methoden der Gerbsäurebestimmung siehe Löwenthal in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 11 p. 33 und p. 201 (1877) und B. 20 p. 91 (1881).

der von Löwenthal empfohlene von Kochsalz und 10% vom Vol. der Flüssigkeit an Salzsäure (1,12 spec. Gew.) zu sein. Bei Gallusgerbsäure kann die Lösung mit den erwähnten Salzen gesättigt sein, bei anderen Gerbsäuren (Eichen-, Weiden-, Ulmenrinde) dürfte ein geringeres Quantum derselben vorzuziehen sein. Hat man die Modification Loewenthal's benutzt, so ist es zweckmässig, nach dem Zumischen der Leimlösung 5 Minuten lang stark zu rühren. Dass auch gegen Leim die verschiedenen Gerbsäuren einen ungleichen Wirkungswerth besitzen, hat Günther ermittelt. Er fand, dass 100 Th. Leim bei Gegenwart von Chlorammonium 77 Th. Gallusgerbsäure, (Johanson 120 entwässerte Gerbsäure), 132 Th. (Lehmann 139 Th.) Catechu-, 130 Th. Kino-, 130—132 Th. Ratanhia-, 130 Th. Eichenrinden-, 168 Th. Tormentillgerbstoff fällen. Dass Gallus- und Catechusäure durch Leim nicht gefällt werden, ist bekannt.

§ 53. Wollte man auf eine dieser beiden Substanzen untersuchen, so könnte man sie auch, nachdem die Gerbsäuren mit Leim ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt und nachdem der Ueberschuss des zugesetzten Leimes aus dem Filtrate durch Alkohol präcipitirt, auch der Weingeist bei Luftverdünnung wieder abdestillirt wurde, mit Aether oder Essigäther ausschütteln. Wäre ein grösserer Ueberschuss von Leim vermieden worden, so könnte die Alkoholbehandlung unterbleiben, ja man könnte auch in manchen Fällen direct einen Theil der Wasserlösung (§ 48) ausschütteln (4—5 mal neuer Aether). Sowohl Gallus- als Catechusäure hinterbleiben nach Verdunstung ihrer Aetherlösung krystallinisch, meistens in verfilzten Nadeln. (Vergl. §§ 151 und 165).

Die Wägung der getrockneten Rückstände wird häufig einen ziemlich treuen Ausdruck für die Menge, in welcher beide Substanzen vorhanden waren, gewähren. Hat man wegen reichlicherer Beimengung amorpher oder gefärbter Substanzen Bedenken, das Resultat der Wägung zu verwerthen, so kann man dasselbe, wie gesagt, durch Titrirung mit Kaliumhypermanganat (siehe oben) verificiren. Gallus- und Catechusäure müssen übrigens, wenn der Pflanzentheil vor der Alkoholbehandlung schon mit Aether extrahirt war, sich in dem Wasserauszuge des Aetherextractes befinden. (Vergl. §§ 38 u. 151.)

Ueber freie Pflanzensäuren im Alkoholauszuge siehe § 82. Siehe weiter in § 159.

Untersuchung auf Glycoside, Bitterstoffe, Alkaloide etc.

§ 54. War keine Gerbsäure oder ihr verwandte Substanz in der Wasserlösung (§ 48) aufzufinden, liessen aber bitterer Geschmack oder andere Eigenschaften derselben die Anwesenheit eines in Aether unlöslichen, in Wasser löslichen Bitterstoffes, eines Glycosides oder Alkaloides vermuthen, so kann man den

Wasserauszug aus dem Rückstand des Alkoholextractes einer successiven Behandlung mit verschiedenen Flüssigkeiten unterwerfen, welche sich in Wasser nicht oder nur schwer lösen und desshalb zum Ausschütteln benutzt werden können. Auch den Wasserauszug des Aetherextractes (§ 38) kann man in gleicher Weise bearbeiten. Ich rathe zu diesem Zwecke namentlich auf Petroläther, Benzin und Chloroform zu reflectiren, diese Flüssigkeiten auch in der angegebenen Reihenfolge anzuwenden und zwar so dass sie zunächst in einer mit wenig Schwefelsäure sauer gemachten, dann in einer mit Ammoniak übersättigten Mischung benutzt werden. In Bezug auf diesen Gegenstand habe ich in meiner „Ermittelung der Gifte“ [1]) mich ausgesprochen. Jede Ausschüttelung wird, nachdem sie abgehoben, einmal mit reinem Wasser durchgemischt und auch von diesem wieder abgetrennt worden, für sich verdunstet und der Rückstand controlirt. Regel ist dabei, dass, wenn z. B. durch Petroläther eine nennenswerthe Menge von einer Substanz isolirt wurde, die Ausschüttelung mit neuen Mengen desselben Lösungsmittels so oft wiederholt wird, bis dasselbe nur noch Spuren aufnimmt. Erst dann geht man zu der nächstfolgenden Flüssigkeit über u. s. w. Alle bei dieser Gelegenheit zum Ausschütteln verwendeten Flüssigkeiten müssen kurz vor der Anwendung rectificirt sein; beim Petroläther hat man wieder auf möglichste Flüchtigkeit, beim Benzin darauf zu achten, dass es constanten Siedepunkt bei 81° zeigt und dass eine Probe desselben mit rauchender Salpetersäure Nitrobenzin bilde.

§ 55. Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung nimmt Petroläther von bekannteren Bitterstoffen, Säuren und Alkaloiden beispielsweise folgende auf:

Salicylsäure (conf. § 26). Scharfe Bestandtheile des Capsicums etc. (§ 126). (Beide wären schon im Aetherextracte nachweisbar. Salicylsäure geht weit leichter in die Benzin- und Aetherausschüttelung über. Piperin. Die grössere Menge desselben wird sich in dem in Wasser unlöslichen Theile des Alkoholauszuges befinden (conf. weiter §§ 171 und 178). Absynthin ist nicht vollständig durch Petroläther auszuschütteln (§ 156). Hopfenharz (§ 156).

Benzin entnimmt der bezeichneten Lösung z. B.: Santonin (conf. § 154). Caryophyllin (§ 156). Cubebin (§ 155). Digitalin (bleibt grösstentheils in dem Antheile des Aetherauszuges der in Wasser unlöslich ist (vergl. § 155). Gratiolin (§ 167). Cascarillin (§ 156). Elaterin (§ 156). Populin (§ 167). Colocynthin (§ 167). Absynthin (§ 156). Quassin

[1]) pag. 119. Vergl. auch Russ. Arch. f. gerichtl. Med. J. 1 und Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 5 p. 85, Jg. 6 p. 663.

(§ 156). Menyanthin (§ 167). Ericolin (§ 155). Daphnin (§ 167). Bitterstoff des Cnicus benedictus (§ 168). Caffein (§ 171 und 176). Piperin (siehe oben). Colchicein (§ 171). Berberin (geht nur in kleinen Mengen in Benzin über. Vergl. § 171).

Chloroform entzieht der sauren wässrigen Lösung ausser den in Petroläther und Benzin löslichen Substanzen z. B.: Benzoësäure (conf § 26). Digitaleïn (wird von Aether nur schwer gelöst. § 155). Convallamarin (§ 167). Saponin (ist in Aether unlöslich und auch in abs. Alkohol schwer löslich. § 77 ff. und 167). Senegin (ebenso). Physalin (§ 167). Syringin (§ 167). Aesculin (§ 167). Pikrotoxin (§ 155). Helleboreïn (§ 167.) Cinchonin (ist in Aether unlöslich. §§ 171, 182 und 184). Theobromin (§ 177). Papaverin (§ 171). Narcein (§ 171). Colchicin. Solanidin.

§ 56. Wenn bei solchen Ausschüttelungen Chloroform angewendet wird, so kann dasselbe, da es im Wasser etwas löslich ist, insofern einen Fehler veranlassen, als nach Aufhebung der sauren Reaction der Flüssigkeit durch Ammoniak, wenn dann aufs Neue Ausschüttelungen mit Petroläther beginnen sollen, dieser nicht rein, sondern etwas Chloroform haltend in Anwendung kommt. Man thut deshalb gut, nachdem die saure Flüssigkeit mit Chloroform behandelt war, noch eine Ausschüttelung mit Petroläther vorzunehmen, welche den Zweck hat Chloroformreste zu entziehen. Dann erst wird mit Ammoniak übersättigt und wieder successive mit Petroläther, Benzin und Chloroform ausgeschüttelt. Für die Ausschüttelung der ammoniakalischen Lösung habe ich ausser den drei genannten Lösungsmitteln und nach Anwendung derselben zum Nachweis einiger Gifte auch noch Amylalkohol aufgenommen, der namentlich Morphin, Solanin (§ 171), Salicin (§ 167) und einige andere Substanzen leicht der wässrigen Lösung entzieht.

Aus ammoniakalischer wässriger Flüssigkeit nehmen Petroläther etc. vorzugsweise Alkaloide auf und zwar Petroläther z. B.: Spuren von Strychnin, Brucin, Emetin, Veratrin, Sabadillin, Sabatrin, alle diese Substanzen gehen aber weit leichter und vollständiger in Benzin und Chloroform über.

Von besonderem Werthe ist aber der Petroläther für die Untersuchung auf die sogenannten flüchtigen und bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Pflanzenbasen wie Coniin, Methylconiin (auch Conydrin), Nicotin, Lobeliin, Sparteïn, Alkaloide des Piments, Capsicums, der Sarracinia purpurea. Auch Anilin, Trimethylamin und verwandte Substanzen würden durch Petroläther aufgenommen werden. (§ 171 und 239.)

Bei qualitativer Untersuchung auf die leichtflüchtigen Alkaloide habe ich gerathen, derart zu verfahren, dass man die Verdunstung der Petrolätherausschüttelungen bei etwa 20° auf Glasschalen vornimmt, welche zuvor mit starker Salzsäure befeuchtet wurden und auf denen deshalb die Chlorwasserstoffverbindung dieser Basen wenigstens z. Th. zurückbleibt. Statt der Salzsäure lässt sich mit Vortheil auch eine frischbereitete verd. Lösung von Chlorwasserstoff in Aether benutzen.

In Benzin gehen ausser den soeben genannten Alkaloiden aus ammoniakalischer Lösung z. B. auch Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin, Pilocarpin, Gelsemin, Taxin, Conchinin, Narkotin, Kodein, Thebain, Delphinin und Delphinoidin, Aconitin, Aspidospermin, desgl. eine Spur von Cinchonin über. (Vergl. § 171.)

Durch Chloroform können aus ammoniakalischer Lösung ausser den genannten namentlich wieder Cinchonin, Papaverin, Narceïn, Alkaloide des Schöllkrautes, geringe Mengen von Morphin ausgeschüttelt werden. (§ 171.)

§ 57. Die Zahl der durch dieses Ausschüttelverfahren isolirbaren Säuren, Bitterstoffe, Glycoside und Alkaloide (vergl. auch § 21) ist gewiss eine sehr grosse und man wird durch betreffende Versuche das von mir hier zusammengestellte Register noch sehr leicht vervollständigen können. Gerade dieser Umstand macht das Verfahren geeignet zur qualitativen Untersuchung solcher Pflanzen und Pflanzentheile, über deren Bestandtheile bisher nichts bekannt gewesen. Selbstverständlich kann man, namentlich wenn man auf Säuren, Bitterstoffe und Glycoside Rücksicht nehmen will, anstatt der Wasserauszüge aus den Aether- und Alkoholextracten auch Auszüge anwenden, welche man direct aus der zu untersuchenden Substanz durch mehrstündige Digestion mit Wasser im Wasserbade hergestellt hat. Ebenso kann man, um direct das Untersuchungsobject auf Alkaloide zu prüfen, dieses mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1 : 50) einer solchen Digestion unterwerfen. In beiden Fällen muss man dann aber beachten, dass bei solcher directen Extraction des Objectes mit wässrigen Flüssigkeiten manche Substanzen wie Schleim etc. in Lösung gehen, deren Gegenwart in den ersterwähnten Präparaten vermieden ist. Da solche fremde Substanzen mitunter den Uebergang der zu suchenden Körper in die beim Ausschütteln anzuwendenden Flüssigkeiten erschweren, da sie immer die Ausschüttelung schädlich beeinflussen, insofern als sie die Trennung der wässrigen Flüssigkeit von der zum Ausschütteln angewendeten fast unmöglich machen, so ist es empfehlenswerth, Substanzen, welche die Viscosität der wässrigen Auszüge erhöhen, durch Eindampfen dieser zur Syrupconsistenz (eventuell nachdem der grössere Theil der Säure durch Ammoniak oder Magnesia abgestumpft wurde), Fällen durch Zusatz von ca. 3 Vol. Alkohol

zum concentrirten wässrigen Auszuge, Filtriren, nachdem die Mischung 12—24 Stunden kalt gestanden hat, Destilliren, bis der Alkohol wieder entfernt wurde, zu beseitigen.

§ 58. Einige Bitterstoffe, Glycoside u. Alkaloide können übrigens durch Ausschütteln nicht isolirt werden, weil ihr Bestreben, in wässriger Lösung zu bleiben, grösser ist als ihre Neigung in eine andere bekannte Flüssigkeit überzugehen, oder weil sie überhaupt in Wasser nicht gelöst werden. Zu letzteren gehören z. B. einige sog. Harzglycoside wie sie u. A. in Convolvulaceen vorkommen. Diese Körper werden in der Regel in Gemeinschaft mit den Harzen aufgefunden und ermittelt. (Conf. § 153.)

Beiden in Wasser löslichen, nicht ausschüttelbaren Bitterstoffen und Glycosiden kann man zum Zweck der Reinigung dieser letzteren derart verfahren, dass man die aus Aether- oder Alkoholextracten dargestellten wässrigen Auszüge wieder verdunstet und eine mehrmalige Ueberführung in Chloroform-, Alkohol- oder Aetherlösung vornimmt. War ein Bitterstoff etc. durch Wasser dem Rückstande der Aetherauszüge entzogen worden, so wird in der Regel die Reinigung desselben leichter gelingen, als wenn er aus dem Rückstande des Alkoholauszuges stammt, weil ersterem meistens Beimengungen von Glycosen und Gerbsäuren fehlen werden, die nicht selten in letzteren vorkommen. Abgesehen von der schon erwähnten Ueberführung in Chloroform und andere Lösungsmittel stände hier auch noch mitunter der Weg der Reinigung zu Gebot, dass man nach Verdunstung des Wasserauszuges wieder in möglichst wenig abs. Alkohol aufnimmt und dann beigemengten Zucker etc. durch Aether niederschlägt.

§ 59. Hat man neben Bitterstoffen etc. Gerbsäuren in Wasserlösung, so kann man die letzteren häufig durch Digestion des Auszuges mit Bleioxyd oder Bleioxydhydrat binden. Hätte man z. B. Salicin (conf. § 167) von Gerbsäure zu trennen, so könnte man den Wasserauszug unter Zusatz von Bleioxyd im Wasserbade austrocknen und den Rückstand mit Alkohol extrahiren. Auch bas. Bleiacetat kann man mitunter anwenden, wenn ein Bitterstoff etc. von Gerbsäure, Pflanzensäure, Eiweiss, Schleim und dergl. befreit werden soll, natürlich muss man sich aber zuvor davon überzeugt haben, dass der betr. Bitterstoff nicht gleichfalls durch das Bleisalz gefällt oder durch Bleioxyd, resp. dessen Hydrat gebunden wird. In letzterem Falle kann man natürlich auch mitunter aus der Bleiverbindung des Bitterstoffes oder Glycosides diese gewinnen z. B. indem man Schwefelwasserstoff auf erstere einwirken lässt. Liesse sich ein Bitterstoff und dergl. durch Bleioxyd binden, so würde dies namentlich in Fällen, wo nicht auch Gerbsäure zugegen ist, zur Trennung desselben von Zucker etc. benutzt werden können. Bei Gegenwart von Gerbsäure wird es sich weiter in manchen

Fällen auch als zweckmässig bewähren, aus einer Lösung, in welcher ein durch bas. Bleiacetat fällbarer Bitterstoff oder dergl. vorhanden ist, zunächst etwa anwesende Pflanzensäuren, Gerbstoffe etc. durch neutrales Bleiacetat niederzuschlagen und dann die Fällung des Bitterstoffes oder Glycosides durch bas. Bleiacetat vorzunehmen. (§§ 51 und 162).

§ 60. Sollen solche Bleiverbindungen der Bitterstoffe, Glycoside etc., wie sie hier eben erwähnt worden sind, ausgewaschen werden, so ist sehr zu rathen, dies durch Sedimentiren und so schnell als möglich auszuführen. Auf dem Filter legen sich derartige Niederschläge oft so fest an die Wandungen, dass das aufgegossene Waschwasser den Ueberzug nicht gut durchdringen kann und, da ausserdem diese Ueberzüge sich stark zusammenziehen, das Wasser durch die so entstehenden Risse abläuft. Muss man das Filter zu Hülfe nehmen, so thut man gut, den Niederschlag später wieder von diesem abzuheben und aufs Neue in Wasser zu suspendiren, resp. Filtration und Suspension in Wasser mehrmals zu wiederholen. Allzulange derartige Niederschläge mit Wasser auszuwaschen, ist nicht rathsam, weil sie in der Regel dabei eine Zersetzung erfahren und Bitterstoff etc. an Wasser abgeben. Möglichst zu vermeiden hat man ferner die Gegenwart von Kohlensäure in dem zu diesem Zwecke zu benutzenden Wasser.

Zur Zersetzung derartiger Bleiniederschläge wird in der Regel Schwefelwasserstoff benutzt, der aber nur dann gut wirkt, wenn der Niederschlag zuvor nicht getrocknet wurde. Dass bei dieser Gelegenheit Bitterstoff durch das entstandene Schwefelblei mechanisch gebunden werden kann, ist bekannt. Um dadurch bedingten Verlusten vorzubeugen, kann man das abfiltrirte, gewaschene und getrocknete Schwefelblei pulvern und später mit Alkohol auskochen. Man nehme sich aber in Acht, dass man nach Verdunstung dieses Alkoholdecoctes sich nicht durch Krystalle von Schwefel täuschen lässt. Häufig wird es dann auch von Vortheil sein, die Zersetzung des Bleiniederschlages nicht bei Gegenwart von Wasser, sondern von Alkohol vorzunehmen. Die Oberflächenanziehung des Schwefelbleies kann übrigens häufig insofern nützlich werden, als durch dieselbe begleitende fremde Stoffe, z. B. Farbstoffe, an den Bleiniederschlag gebunden werden, während Bitterstoff etc. in Lösung geht.

Die eben angegebenen Regeln für die Zersetzung der Bleiniederschläge gelten auch für solche Fälle, wo man aus derartigen Niederschlägen Gerbsäuren, Pflanzensäuren u. dergl. isoliren will. (Siehe auch § 162).

§ 61. Um zu beweisen, dass eine Substanz glycosidisch sei, benutzt man die Neigung derselben bei Einwirkung von Fermenten — Speichel, Emulsin, Myrosin, — etc. oder beim Erhitzen mit verd. Säuren sich derart zu zerlegen, dass als eines der

Spaltungsproducte Glycose auftritt. Man thut hier gut, zunächst den möglichst reinen Körper darauf zu prüfen, ob er alkalische Kupferlösung beim Stehen in Zimmertemperatur resp. beim Kochen reducirt oder nicht. Wird keine Reduction beobachtet, so erleichtert das die spätere Untersuchung wesentlich. Man kocht dann in der Regel den fraglichen Bitterstoff mit einer verdünnten d. h. 1—2 procentigen Schwefel- oder Salzsäure und prüft von Zeit zu Zeit, ob sich in der Flüssigkeit durch Fehling'sche Lösung Zucker nachweisen lässt. Die Spaltung der Glycoside vollzieht sich so mit sehr ungleicher Schnelligkeit, während einige schon nach einige Minuten langem Kochen die Zuckerreaction liefern, müssen andere mehrere Stunden gekocht werden, bevor man dieselbe constatiren kann. Bei einigen Glycosiden ist es sogar besser, unter Druck oder anstatt in wässriger, in alkoholischer Solution die Säure einwirken zu lassen. (Vergl. übrigens §§ 153 und 160).

Nicht selten sind die Spaltungsproducte, welche aus Glycosiden neben Glysose frei werden, in Wasser schwer löslich und trübt sich deshalb in dem Maasse, als sie beim Kochen mit säurehaltigem Wasser entstehen, die Flüssigkeit. Man kann auch dies oft als Beweis für den Eintritt der Spaltung verwerthen, namentlich in Fällen, wo das Glycosid schon direct aus alkalischer Kupferlösung Oxydul reducirt. Man kann ferner, nachdem die Zersetzung perfect geworden und nachdem die Flüssigkeit erkaltete, das letzterwähnte Produckt der Spaltung abfiltriren und weiter untersuchen. Hat man in alkoholischer Solution die Spaltung vorgenommen, so kann man oft durch Wasserzusatz zu dieser das neben Zucker gebildete Product abscheiden. Ist dieses Spaltungsproduct in Wasser löslich, so kann man zum Zweck seiner Abscheidung wiederum den Weg der Ausschüttelung versuchen.

Mit der Glycose, welche man unter den bezeichneten Umständen gewonnen hat, mache man ferner, wo möglich, einen Versuch, das Polarisationsverhalten festzustellen, desgleichen einen Gährungsversuch (§ 204), indem man einen Theil der wässrigen Flüssigkeit, am besten nach Spaltung mit verd. Schwefelsäure und nachdem diese später durch Baryumcarbonat wieder beseitigt wurde, mit etwas Hefe über Quecksilber in ein Eudiometer bringt und beobachtet, ob sich Kohlensäure entwickelt. Da manche aus Glycosiden neben Zucker freiwerdende Spaltungsproducte der alkoholischen Gährung entgegen wirken, so sind sie zunächst womöglich fortzuschaffen.

Dieser Gährungsversuch wird von besonderem Werth in solchen Fällen sein, wenn das Glycosid direct auf alkalische Kupferlösung reducirend einwirkte. Hat man mit dem unveränderten Glycoside die Gährungsprobe mit negativem Erfolge ausgeführt, hat man später nach Einwirkung von Säure dieselbe mit positivem Erfolg wiederholt, so kann dies oft als Beweis für die Gegenwart eines

Glycosides benutzt werden, namentlich wenn man sich überzeugte, dass die Substanz, welche man für ein Glycosid gehalten hat, in (Aether oder) kaltem abs. Alkohol löslich ist. Saccharosen und andere Kohlehydrate, welche in ähnlicher Weise gegenüber der Gährungsprobe wirken würden, wären wegen ihres Verhaltens zu den erwähnten Lösungsmitteln ausgeschlossen.

Dass es zweckmässig ist, im Falle durch Spaltung eines Glycosides Zucker entstanden ist, diesen nach Entfernung des zweiten mit ihm erlangten Productes durch Titriren mit Fehling'scher Lösung etc. quantitativ zu ermitteln, brauche ich wohl kaum hervorzuheben. (Conf. §§ 83 ff. und 200 ff.)

Einzelne Substanzen, welche man in der Regel mit den Glycosiden gemeinschaftlich abhandelt, geben übrigens bei Einwirkung von Säuren nicht Glycosen, sondern zucker- oder mannitartige Producte, welche wie Isodulcit nicht gährungsfähig sind.

§ 62. Manche Glycoside haben die Fähigkeit bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Gemenge mit Gallensäuren ähnlich wie Zucker zu wirken, d. h. eine rothe Färbung der Schwefelsäure zu veranlassen. Wenn man diese Eigenthümlichkeit der Glycoside gewissermassen als Gruppenreaction für sie ausgegeben hat, so wäre dagegen zu bemerken, dass viele Glycoside schon durch Schwefelsäure allein geröthet werden, dass aber andere bei der Gallensäurereaction den Zucker nicht ersetzen können und dass endlich noch andere mit Schwefelsäure allein in so charakteristischer Weise gefärbt werden, dass durch die ihnen zukommende Reaction diejenige der Gallensäure verdeckt wird.

Ueber Glycoside vergl. ferner § 165 ff.

§ 63. Auch einige Alkaloide lassen sich aus den in § 58 angegebenen Gründen durch Ausschütteln nicht isoliren. Man müsste sie nach dem Eindampfen der nach § 57 vorbereiteten Auszüge, aus denen man ausserdem alle durch Ausschüttelung entfernbaren Substanzen fortgeschafft hat, gleichfalls in der Weise zu isoliren suchen, dass man die wässrige Lösung verdunstet und erst auf den Trockenrückstand verschiedene Lösungsmittel wie Alkohol, Aether, Chloroform etc. wirken lässt. Sollte der Trockrückstand schmierig sein, so vertheilt man ihn zweckmässig auf gewaschenem Quarzsand oder Kieselguhr, um später wieder möglichst fein zu pulvern. Nur dann wird eine genügende Erschöpfung erreicht, wenn der Trockenrückstand möglichst feinvertheilt vorliegt. Siehe weiter §§ 65 und 66.

Will man sich, bevor man diese Procedur vornimmt, davon überzeugen, ob überhaupt ein Alkaloid zugegen ist, so kann man die nach § 57 hergestellte Flüssigkeit, die etwas freie Schwefelsäure, aber keinen Alkohol mehr enthält, mittelst solcher Substanzen prüfen, welche als Gruppenreagentien

für Alkaloide Eingang gefunden haben. Ich würde hier wohl namentlich folgende empfehlen können:

Jodjodkalium, d. h. eine Lösung von Jod in wässriger Solution von Kaliumjodid. Es giebt mit den meisten Alkaloiden, wenn sie in wässriger Lösung vorliegen, amorphe dunkel kermesfarbene oder braune Niederschläge und zwar bei so grosser Verdünnung, wie kaum ein anderes Reagens. Setzt man es zur Alkohollösung des Alkaloides, so bleibt häufig der Niederschlag aus oder es entsteht ein Präcipitat mit abweichenden Eigenschaften. Beim Berberin und Narceïn würden z. B. unter diesen Umständen krystallinische Niederschläge entstehen.

Brombromkalium, in analoger Weise hergestellt, fällt gleichfalls einige Alkaloide aus sehr verdünnter Solution, giebt aber auch mit Phenol, Orcin und manchen ihrer Verwandte Niederschläge von gelblicher Färbung. (§ 158.)

Kaliumquecksilberjodid, dargestellt durch Zersetzung von Quecksilberchlorid mit überschüssigem Jodkalium, fällt die meisten Alkaloide als weisse flockige Niederschläge, welche sich bei längerem Verbleiben in der Flüssigkeit z. Th. krystallinisch umlagern. (Siehe auch § 65.) Die Niederschläge fallen mitunter bei ein und demselben Alkaloide verschieden aus, je nachdem man bei Anwesenheit oder Abwesenheit von etwas freier Säure fällte.

Kaliumwismuthjodid, durch Lösen von Jodwismuth in Jodkalium erhalten, giebt noch bei starker Verdünnung in saurer Alkaloidlösung sulfurauratfarbene Niederschläge von grosser Schwerlöslichkeit. Man darf aber nicht vergessen, dass auch Albuminsubstanzen und ähnliche Verbindungen durch dieses Reagens gefällt werden können. (Vergl. § 232.)

Kaliumkadmiumjodid, in analoger Weise aus Cadmiumjodid bereitet, fällt weisse Niederschläge, die wie die des Quecksilbers z. Th. allmälig krystallinische Form annehmen, meistens aber etwas weniger schwerlöslich als die Quecksilberniederschläge sind.

Phosphormolybdänsäure in salpetersaurer Lösung ihres Natriumsalzes fällt die meisten Alkaloide als gelbliche Niederschläge, die bei einzelnen bald durch Reduction bläulich oder grünlich werden. Ammoniaksalze und einfachere amidische Verbindungen geben mit dem Reagens gleichfalls Niederschläge.

Metawolframsäure liefert ähnliche Niederschläge. (§ 177.)

Goldchlorid fällt viele Alkaloide aus sehr verdünnter Lösung gelblich und auch diese Niederschläge werden z. Th. bald reducirt und dann röthlichbraun. Auch die Flüssigkeit färbt sich bei letzterer Gelegenheit mitunter sehr intensiv roth etc. (§ 186). Da Ammoniaksalze und einfacher zusammengesetzte Amide meistens durch Goldchlorid nicht gefällt werden, so sehe ich dieses Reagens als für unsere Zwecke besonders werthvoll an.

Platinchlorid präcipitirt die meisten Alkaloide bräunlichgelb (einzelne nicht), hat aber weniger Werth als Goldchlorid, weil seine Niederschläge meistens leichter löslich als die des letzteren Reagens sind und weil es auch Ammoniak- und Kalisalze etc. fällt. Auch diese Niederschläge zeigen mitunter Neigung zur Selbstzersetzung.

Quecksilberchlorid. Die weissen Niederschläge, welche es mit Alkaloiden giebt, sind nicht sehr schwerlöslich; da aber auch dieses Reagens Ammoniaksalze und die Salze vieler einfacherer Amide nicht fällt, so hat es dennoch einen gewissen Werth. Gleiches gilt von der

Pikrinsäure, welche gelbe Niederschläge giebt und von der

Gerbsäure, deren Niederschläge meistens graugelb oder graubraun ausfallen, desgl. vom

Kaliumbichromat, dessen Niederschläge gelb und mitunter krystallinisch sind[1]).

Zur Bestätigung dessen, dass ein Alkaloid vorliege, kann man auch von der Thatsache Nutzen ziehen, dass alle diese Substanzen Stickstoff enthalten und dem entsprechend, wenn sie der Probe von Lassaigne unterworfen werden, die Berlinerblaureaction liefern. ca. 1 cg der betreffenden Substanz wird mit einem Stückchen Natrium in eine trockne Glasröhre gebracht und so lange erhitzt, bis unter Erglimmen eine graue oder weissliche Schmelzung entstanden ist. Nach dem Erkalten wird die Glasröhre in eine zweite weitere gesteckt und dann werden vorsichtig in der Weise ca. 2—3 CC. Wasser zugesetzt, dass man die Oeffnung des Glases von sich abwendet (damit, falls etwas Natrium unverbunden blieb und bei Einwirkung von Wasser auf dasselbe Explosionen entstehen, man nicht durch herausgeschleuderte Massen beschädigt werde). Die eventuell filtrirte Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Eisenoxyduloxydlösung gemengt, gut durchgeschüttelt und nach einigen Minuten mit Salzsäure angesäuert. Ist Stickstoff vorhanden gewesen, so muss jetzt ein Niederschlag von Berlinerblau entstehen.

Diese Probe wird namentlich dann von Werth sein, wenn

[1]) Ueber die Gruppen-Reagentien gegen Alkaloide siehe auch in meiner „Ermittel. von Giften". 2. Aufl., p. 123, desgl. Selmi im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1874, p. 480, Jg. 1875, p. 341, Jg. 1876, p. 628. Ueber Reaction der Chinaalkaloide gegen Rhodankalium vergl. Schrage im Arch. f. Pharm. B. 7 p. 143 (1874) und B. 13 p. 25 (1878), Hesse ib. B. 12 p. 313 und B. 13 p. 481, Godeffroy in der österr. Zeitschr. f. Pharm. Jg. 1878, Nr. 1—12. — Ueber die Wirkung der Silicowolframsäure gegen Alkaloide siehe Laubenheimer im Arch. f. Pharm. Jg. 9 p. 434 (1876), über Antimonchlorid und Zinnchlorür siehe Godeffroy ib. p. 147 und Smith im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1879 p. 166, über Arsenmolybdänsäure sowie Selen- und Tellursäure Brandt im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1875 p. 341. Bei den Versuchen Smith's mit Antimontrichlorid wird dieses erhitzt und in die geschmolzene Masse das Alkaloid eingetragen, wobei Morphin und Codein grünlich, Narkotin olivengrün, Thebain, Brucin und Veratrin roth färben.

eine andere Eigenthümlichkeit, welche den meisten, aber nicht allen Alkaloiden zukommt, diejenige der alkalischen Reaction gegen Lackmus und die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, nicht recht erkannt werden kann (Colchicin), oder wenn einmal eine Verbindung erhalten wird, welche in die Gruppen der amidischen Säuren (Colchicin) und der glycosidischen Alkaloide gerechnet werden muss (Solanin). Uebrigens vergesse man nicht, dass auch einige der schon besprochenen Glycoside stickstoffhaltig sind. (§ 167.)

Viele der bekannteren Alkaloide sind durch Farbenreactionen charakterisirt, welche namentlich bei Anwendung von starken Säuren und Oxydationsmitteln beobachtet werden. Ich will in § 171 einige dieser Reactionen tabellarisch zusammenstellen.

§ 64. In Fällen, wo ein durch Ausschütteln nicht isolirbares Alkaloid in der erst beschriebenen Weise (§ 63) nicht rein erhalten werden kann, namentlich wenn es sich um eine in Wasser sehr leichtlösliche Base handelt, versuche man, dieselbe dadurch zu isoliren, dass man sie durch Kaliumquecksilberjodid aus schwach schwefelsaurer Lösung niederschlägt, das Präcipitat abfiltrirt, auswäscht, noch feucht in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach Filtration des Schwefelquecksilbers hat man im Filtrate die Jodwasserstoffverbindung des Alkaloides, eventuell nebst freiem Jodwasserstoff. Indem man so lange Silbersulfat zusetzt als dieses einen Niederschlag bewirkt, entsteht Jodsilber, welches man abfiltrirt, und das Sulfat des Alkaloides (nebst freier Schwefelsäure). Zusatz von Aetzbaryt zum Filtrate fällt die Schwefelsäure und bewirkt Abscheidung des freien Alkaloides, welches von einem Ueberschusse des Baryumhydrates durch Kohlensäure befreit werden soll, indessen auf diesem Wege nicht immer wirklich vollkommen von demselben befreit wird. In manchen Fällen dürfte es deshalb und weil das Carbonat des Baryum weniger leicht zersetzend auf Alkaloide einwirkt, besser sein, statt des Hydrates das Carbonat anzuwenden, um die Schwefelsäure zu entfernen.

Bei Anwendung dieser Methode hat man ferner mitunter mit der Unbequemlichkeit zu kämpfen, dass das Quecksilbersulfuret sich sehr fein vertheilt in der Flüssigkeit befindet und deshalb durch die Filter geht. Man kann versuchen, durch Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff behandelten Flüssigkeit mit Bolus und späteres Wiederlösen in Wasser dieselbe filtrirbar zu machen. Auch das Jodsilber und das Baryumsulfat machen bisweilen bei der Filtration recht grosse Beschwerden, so dass man erst nach Anwendung von Doppelfiltern und mehrmaliger Wiederholung der Filtration klare Lösungen erhält.

Manche Alkaloide zeigen übrigens eine grosse Empfindlichkeit gegen Alkalien, mit denen sie beim Kochen ihrer Lösungen unter Abspaltung von neuen amidischen Complexen und von Säuren zerfallen. Atropin giebt unter diesen Umständen das amidische Tropin

und Tropasäure, auch Hyoscyamin bildet Tropin und Tropasäure (vergl. hierüber § 65), Piperin liefert Piperidin und Piperinsäure, Aconitin giebt Aconin und Benzoësäure, Nepalin (Pseudaconitin) Pseudaconin und Dimethylprotocatechusäure etc. Wie sehr dies geeignet ist, Irrthümer zu veranlassen, geht schon daraus hervor, dass eine Anzahl alkaloidischer Substanzen, welche als besondere Pflanzenalkaloide in den Lehrbüchern beschrieben werden (Acolyctin und Nepalin = Aconin, Lycoctonin = Pseudaconin) im Wesentlichen nichts anderes als solche Zersetzungsproducte sind[1]). Zu den von Basen leicht zersetzt werdenden Alkaloiden gehört ferner Curarin.

Auch unter Einfluss siedender verdünnter Säuren werden einzelne Alkaloide zersetzt.

Leistet ein Alkaloid bei Einwirkung von Baryt oder Kalk genügend Widerstand, so kann man auch versuchen, dasselbe durch die in § 63 bezeichneten Gruppen-Reagentien Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure auszufällen, aus diesen Verbindungen wieder durch Baryt- oder Kalkhydrat abzuscheiden und nach Beseitigung des Baryt- oder Kalküberschusses durch Kohlensäure mittelst geeigneter Lösungsmittel aufzunehmen. Wir werden auf einige Einzelheiten dieser Methoden, welche letzteren auch bei der quantitativen Bestimmung einiger Pflanzenbasen Nutzen gewähren, in § 177 zurückkommen.

§ 65. Handelt es sich um eine quantitative Bestimmung der Alkaloide, so kann man versuchen, diese so auszuführen, dass man die nach § 64 isolirte Substanz trocknet und auf die Wage bringt, oder dass man die unter möglichster Vermeidung von Verlusten nach §§ 55 und 56 ausgeschüttelten Massen wägt[2]), oder endlich, dass man gewisse aus Wasserlösung gefällte Verbindungen der Alkaloide wägt. Zu letzterem Zwecke lässt sich z. B. die Gold- und mitunter die Platindoppelchloridverbindung benutzen (conf. § 173), da man nach deren Gold- oder Platingehalt einigermassen berechnen kann, wieviel Chlor und wieviel Alkaloid in der Verbindung gewesen ist. Recht häufig wird zu diesem Zwecke das durch Kaliumqueck-

[1]) Ich benutze diese Gelegenheit, auf die neueren Arbeiten über Aconitalkaloide, welche von Wright und Luff veröffentlicht wurden, hinzuweisen. Siehe Jahresb. f. Pharm., Jg 1872 p. 131, Jg. 1874 p. 135, Jg. 1876 p. 169, Jg. 1877 p. 434, Jg. 1879 p. 189. Ueber das Atesin, das Acon. heterophyllum siehe Wasowicz im Arch. f. Pharm. B. 11 p. 195 (1879).

[2]) Vergl. meine später zu besprechende Methode der quantitativen Ermittelung von Strychnin und Brucin (§ 174), desgl. die ebendort zu erwähnende Untersuchung auf Veratrin etc. Durch Ausschütteln hat ferner in meinem Laboratorium Günther Atropin quantitativ bestimmt. (Vergl. Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jg. 1869 p. 89). Auch bei dem Colchicum wäre es wohl rathsam, sein Alkaloid durch Ausschütteln mit Chloroform als durch Fällung mit Kaliumquecksilberjodid zu ermitteln. Hier müsste aber der Pflanzentheil mit säurefreiem Wasser extrahirt werden, und würde es besser sein, das Chloroform auf einen sauren, wie auf einen ammoniakalisch gemachten Auszug wirken zu lassen.

silberjodid aus Alkaloidlösungen gefällte Präcipitat verwendet, und zwar einestheils zur gewichtsanalytischen, anderntheils zur titrimetrischen Bestimmung der Pflanzenbasen. (§ 174).

Ueber diesen Gegenstand habe ich mich in meiner „Chemischen Werthbestimmung starkwirkender Droguen“ [1]) ausführlicher ausgesprochen. Ich habe in derselben gezeigt, dass in der That bei vielen Alkaloiden auf diesem Wege recht brauchbare Resultate erhalten werden können, dass aber die bei verschiedenen Alkaloiden entstehenden Präcipitate nicht immer analoge Zusammensetzung haben, demnach der Wirkungswerth für jedes einzelne zunächst ermittelt werden muss. Es hat sich aber ferner herausgestellt, dass bei ein und demselben Alkaloide (Atropin) die Zusammensetzung der Niederschläge je nach der Concentration wechseln kann und dass gleichfalls mitunter der Ausfall des Versuches verschieden sein wird, je nachdem man mehr oder weniger Schwefelsäure in Lösung hat. Einige Alkaloide, wie z. B. Brucin und Coniin können durchaus keinen grösseren Säureüberschuss ertragen, andere, wie z. B. Colchicin, werden nur bei Gegenwart eines solchen völlig präcipitirt, endlich verlangen einzelne Alkaloide wie Atropin, Colchicin etc. Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses an Reagens, falls die Fällung vollständig sein soll. Will man mit Kaliumquecksilberjodid gewichtsanalytisch fällen, so ist es deshalb bei einigen (Atropin) zweckmässig, einen Ueberschuss des Reagens zuzusetzen, welcher die vollständigere Abscheidung des Niederschlages bewirkt, bei anderen Alkaloiden kann aber auch wieder der Niederschlag durch solchen Ueberschuss des Reagens in Lösung gebracht werden. In Bezug auf das Reagens will ich noch bemerken, dass es nach Mayer in der Regel nicht gut ist, dasselbe durch Lösen von Quecksilberjodid in Jodkalium herzustellen, sondern, dass es besser durch Mischen von Quecksilberchlorid (13,546 g) mit Jodkalium (49,8 g) und Wasser (so viel, dass 1 l Flüssigkeit erhalten wird) zu bereiten ist.

Indem ich in Bezug auf die Einzelheiten des Versuches auf die oben citirte Schrift verweise, will ich hier nur bemerken, dass man zum Zweck der Bestimmung in der Regel den Pflanzentheil mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft und in vielen Fällen in diesem Auszuge direct titrirt. Ist dies wegen beigemengter schleimiger Stoffe etc. nicht ausführbar, und muss man durch Alkohol erst einen Theil der letzteren ausfällen, so ist durchaus der Alkohol vor der Titrirung wieder fortzuschaffen. Beim Titriren muss man das Ende des Versuches in der Regel durch Abfiltriren und Zusatz eines Tropfens des Reagens zum Filtrate ermitteln.

1 CC. der oben erwähnten Kaliumquecksilberjodidlösung würde 0,0269 g Aconitin entsprechen und der Niederschlag dieses

[1]) St. Petersburg 1874. Schmitzdorff.

Alkaloides würde bei gewichtsanalytischer Untersuchung als $C^{27}H^{40}NO^{10}J^2 + HgJ^2$ anzusehen sein. Bei dieser sind pro CC. der Mischung für gelöst bleibendes Alkaloid 0,00005 g anzurechnen, 1 CC. zeigt ferner 0,0388 g Nepalin (Pseudaconitin) an.

1 CC. entspricht ferner 0,0097 g Atropin falls die Lösung gegen 1 : 200 stark war, in Lösungen 1 : 330 entspricht er nur 0,00829 g. Der mit überschüssigem Reagens aus Lösungen 1 : 200—300 gefällte Niederschlag ist $(C^{17}H^{24}NO^3J)^2 + HgJ^2$ zusammengesetzt. Wenn man aus Lösungen von etwa 1 : 350—1 : 500 gefällt hat, so bleibt im CC. Filtrat 0,00005 g Atropin gelöst. (§ 174.)

1 CC. der Quecksilberlösung war ferner gleich 0,00698 g Hyoscyamin, falls die Lösung des Alkaloides ca. 1 : 200 enthielt. Nach neueren Untersuchungen Ladenburgs haben wir übrigens im Bilsenkraute zwei Alkaloide, deren eines dem Atropin isomer und mit Daturin und Duboisin identisch sein soll. (Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 13 p. 909, p. 1081, p. 1340 und p. 1549 1880). [Als wesentlichen Unterschied des Hyoscyamins vom Atropin giebt L. an, dass ersteres schon bei 108,5° schmilzt (Atropin bei 113,5°), dass sein Goldsalz zwar anfangs ölig fällt, aber unter Wasser viel schneller krystallinisch erstarrt, wie das des Atropins und dass die Goldsalze resp. bei 159° und 135° schmelzen. Uebrigens kommt nach L. auch in der Belladonna mindestens noch ein zweites Alkaloid vor, welches er zum Unterschiede vom gewöhnlichen (schweren) Atropin leichtes Atropin nennt. Letzteres schmilzt bei 107°, sein Goldsalz bei 159°, es ist demnach möglicher Weise mit dem Hyoscyamin identisch. Einen Vergleich mit dem Belladonnin (siehe § 189) hat L. nicht vorgenommen[1]). Als zweites Alkaloid des Bilsenkrauts bezeichnet L. das den vorigen isomere Hyoscin (nicht identisch mit dem, was Höhn u. A. so nannten). Das Goldsalz des Hyoscins schmilzt bei 196—198°]. (Siehe weiter in § 174.).

1 CC. derselben Lösung correspondirt 0,0189 g Emetin und der Emetinniederschlag ist $C^{20}H^{32}N^2O^5, HgJ^4$ zusammengesetzt.

1 CC. derselben Lösung fällt 0,0125 g. Coniin, dies aber nur dann, wenn $^1/_4$—1% des Alkaloides in Lösung war, wenn diese möglichst wenig freie Säure enthielt und wenn zu der Lösung ausserdem ca 3—4% Chlorkalium zugesetzt waren. In diesem Falle hat der Niederschlag die Zusammensetzung $(C^8H^{16}NJ)^2 HgJ^2$ (§§ 174 und 180).

1 CC. derselben Lösung entspricht 0,00405 g Nicotin, aber der Niederschlag ist $C^{10}H^{16}N^2, HgJ^4$ zusammengesetzt.

1 CC. derselben Lösung fällt 0,0167 g Strychnin und 0,0197 g wasserfreies Brucin (bei letzterem muss die Lösung möglichst wenig freie Schwefelsäure enthalten). Die Niederschläge

---

[1]) Vergl. über dasselbe Kraut in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 13, p. 165.

haben die Zusammensetzung $C^{21}H^{22}N^2O^2HJ + HgJ^2$ und $C^{23}H^{26}N^2O^4HJ + HgJ^2$. (§ 174 und § 180.)

1 CC. derselben Lösung fällt bei einer Concentration der Colchicinsolution von 1 : 600 und bei Gegenwart von 7—10% Schwefelsäure in derselben 0,0317 g Colchicin. Der Niederschlag scheint auf 4 Aeq. Colchicin 1 Aeq. HgJ^2 zu enthalten.

1 CC. derselben Lösung fällt 0,0213 g Narkotin und 0,02 g krystallisirten Morphins[1]). (Siehe weiter § 174.)

1 CC derselben Lösung entspricht nach Masing[2]) 0,0296 g Veratrin und dazu ist bei Anwesenheit von wenig Schwefelsäure für jeden CC. der Flüssigkeit, in der der Niederschlag entsteht, 0,000068 g Veratrin als in Form des Doppeljodides gelöst bleibend hinzuzuaddiren. Nach demselben Autor ist 1 CC. der Mayer'schen Lösung gleich 0,0374 g Sabadillin und 0,03327 g Sabatrin, wobei für jeden CC. der Mischung noch 0,00005 g Sabadillin und 0,0000408 g Sabatrin hinzugerechnet werden müssen (§ 174).

1 CC derselben Lösung entspricht, gleichfalls nach Masing, 0,01375 g Physostigmin. Die Correctur pro CC. Flüssigkeit wäre 0,000105 g. die Zusammensetzung des Niederschlages wurde zu $C^{15}N^{21}N^3O^2HJ + HgJ^2$ angenommen. (Siehe übrigens § 174.)

1 CC. derselben Lösung fällt nach Beach[3]) 0,0425 g Berberin. Der Niederschlag soll fast genau 50% des Alkaloides enthalten.

Das Chinindoppelsalz soll nach Prescott[4]) 34,5% Chinin enthalten und in Wasser fast unlöslich sein. Nach den Untersuchungen von Hilbig ist aber schwerlich ein besonderer Nutzen von der Anwendung des Kaliumquecksilberjodids für die Chininbestimmung zu erwarten.

Ich vermuthe ferner nach einigen von Masing ausgeführten Versuchen, dass 1 CC. Mayerscher Lösung 0,01675 g Chelidonin und 0,01485 g Sanguinarin entspreche[5]). (Vergl. weiter in § 174 ff.)

§ 66. In einigen Fällen kann man auch die quantitative Bestimmung von Alkaloiden in der Weise ausführen, dass man das Untersuchungsobject mit Wasser oder etwas schwefelsäurehaltigem Wasser auskocht, den filtrirten oder colirten Auszug mit Magnesia oder Kalk[6]) eindampft, den Rückstand eventuell unter Zusatz einer indifferenten Substanz wie Quarzsand oder Infusorien-

---

[1]) Ueber Anwendung von Kaliumcadmiumjodid zur quantit. Bestimmung der Opium-Alkaloide siehe Lepage im Repert f. Pharm. Jg. 1875 p. 613.

[2]) Archiv f. Pharm. B. 9 p. 310 (1876).

[3]) Americ. Pharm. Journ. Vol. 48 p. 386 (1876).

[4]) ib. Vol. 49 p. 482 (1877).

[5]) Vergl. meine „Chem. Werthbestimmung" p. 101. Vergl. auch Naschold im Journ. f. pr. Chem., B. 106 p. 385 (1869).

[6]) Vergl Cazeneuve im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1875 p. 342.

erde, oder Thonerdehydrat etc. austrocknet, fein pulvert und endlich mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Aether oder Chloroform das Alkaloid auszieht, das man nach Verdunsten dieser Auszüge wägt[1]). Zur quantitativen Bestimmung des Theïns in den Theeblättern habe ich z. B. ein derartiges Verfahren recht geeignet gefunden (Auskochen ohne Säurezusatz). Auch zur summarischen Bestimmung der Chinaalkaloide hat man ähnliche Methoden in Vorschlag gebracht, sich hier aber überzeugt, dass bei längerer Einwirkung der verdünnten Säure, welches nöthig wäre, um die Alkaloide in Lösung zu bringen, ein Theil derselben zersetzt, demnach die Bestimmung fehlerhaft wird. (Vergl. auch § 176.)

§ 67. Dasjenige Extractionsverfahren, das hier durch eine grössere Versuchsreihe, welche Hilbig[2]) in meinem Laboratorium ausgeführt hat, als zweckmässigstes erkannt wurde, lässt die verd. Schwefelsäure nur 24 Stunden bei Zimmertemperatur und Abschluss directer Sonnenstrahlen einwirken (auf 25 g Rindenpulver 100 g einer 1 : 100 verdünnten Säure), dann unter Zusatz von (500 CC) Alkohol wieder 2 Stunden, endlich, nach Zugabe von 25 g Aetzkalk 2 Tage unter Umschütteln maceriren. Schliesslich wird 30 Minuten lang das Gemisch im Wasserbade gekocht. Dem hierauf hergestellten Filtrate fügt man noch den heissen Waschalkohol (100 CC.) und die Producte zweier folgender Extractionen mit je 250 CC. Alkohol und 100 CC. Waschflüssigkeit zu. Durch Zusatz von 25 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 7) werden diese Mischungen übersättigt (bei cinchoninreichen Rinden mehr), 24 Stunden bei Seite gestellt und durch Filtration vom abgeschiedenen Gyps getrennt. Darauf wird vom Filtrate der Alkohol abdestillirt bis die Flüssigkeit (ca. 200 CC.) sich zu trüben beginnt, endlich unter Zusatz von 15 CC. 2procentiger Schwefelsäure im Wasserbade verdunstet, letzteres jedoch so, dass keine Schwärzung eintritt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, die ausgeschiedenen Harze werden abfiltrirt, das Harz mittelst Durchknetens mit zweiprocentiger Schwefelsäure vom anhängenden Alkaloide befreit, aus den wässrigen Filtraten nebst Waschwassern des Alkaloid durch Natriumcarbonat gefällt und die Mischung durch Eindampfen auf dem Wasserbade auf ca. 20 CC. gebracht. Dann lässt man abkühlen, filtrirt durch ein tarirtes Filter, nimmt den harzigen Alkaloidniederschlag in einen Mörser, agitirt mit Wasser, bis ersterer pulverrig geworden, bringt das Pulver auf das Filter zurück, wäscht aus, trocknet und wägt. Das Filtrat und Waschwasser werden mit Chloroform ausgeschüttelt

---

[1]) Vergl. auch Lösch in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1879 p. 545 und meine Bemerk. im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1879 p. 165.

[2]) Kritische Beurtheil. der Meth. z. Trennung u. quant. Best. der wichtigeren Chinaalkaloide. Diss. Dorpat 1880.

und der so isolirte Alkaloidrest dem Resultate der Wägung zuaddirt. Ueber die Trennung der wichtigeren Chinaalkaloide siehe in §§ 183 und 184.

§ 68. Hat man mit Alkaloiden zu thun, welche starke Alkalescenz besitzen, so kann man die durch Ausschütteln oder nach §§ 66 und 67 abgeschiedenen Alkaloide auch wohl auf acidimetrischem Wege, d. h. durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normalsäure quantitativ ermitteln. Eine derartige Methode hat Schlössing u. A. z. B. für die quantitative Bestimmung des Nicotins im Tabak in Vorschlag gebracht[1]). (Siehe hierüber §§ 179 und 180.)

§ 69. Bei den erwähnten Methoden der Alkaloidbestimmung wurde nur der Fall berücksichtigt, dass im Untersuchungsobjecte eine Pflanzenbase vorhanden ist. Es kommen nun aber auch Fälle vor, wo wir 2 und mehr Alkaloide in ein und derselben Pflanze antreffen, demnach noch eine Trennung dieser vorzunehmen haben. Zu letzterem Zwecke haben wir zunächst wieder auf das verschiedene Verhalten gegen Lösungsmittel hinzuweisen, welches in der That mitunter auch zur quantitativen Trennung benutzt werden kann. Aether lässt sich z. B. zur Trennung von Chinin und Cinchonin, von Narkotin und Morphin, von Delphinin und Delphinoidin einerseits, von Staphisagrin andererseits benutzen. Leider sind wir aber bisher nicht im Stande, überall in solcher Weise unseren Zweck zu erreichen. Chinin und Conchinin lassen sich so nicht trennen, weil mit dem Chinin auch ein Theil des letzteren in Lösung gehen würde. Wir haben hier Veranlassung, uns nach Verbindungen umzusehen, welche bedeutende Differenzen in Bezug auf Löslichkeit etc. darbieten und welche dementsprechend bei der Trennung benutzt werden können. Chinin und Conchinin, werden wir neben einander quantitativ bestimmen können, wenn wir Chinin durch Seignettesalz niederschlagen, Conchinin und Cinchonin wenn wir ersteres mit Jodnatrium präcipitiren, Chinin und Cinchonidin, wenn wir ersteres als Herapathit fällen. Wir werden in anderen Fällen von der ungleichen Sättigungscapacität der einzelnen Alkaloide Nutzen ziehen können (vergl. z. B. im § 174 die Bestimmung von Strychnin neben Brucin) etc. Siehe hierüber §§ 180—183.

Untersuchung auf Glycosen, welche durch Alkohol gelöst worden.

§ 70. In dem Antheile des Alkoholauszuges (§ 48) welcher auch in Wasser löslich ist, können sich Glycosen und Saccharosen be-

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. T. 19 p. 230 (1847), siehe ferner Wittstein und Brandl in der Vjschr. f. pr. Pharm. B. 11 p. 351 und B. 13 p. 322, Liecke in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 4 p. 492 (1865), desgl Kosutány, „Anal. Best. einiger Bestandth. d. Tabakspflanze". Diss. Ungar. Altenburg 1873.

finden, die allerdings bei dieser Art der Extraction, bei welcher nur Zimmertemperatur in Anwendung kommt, meistens sehr klein sind, aber doch zur Vermeidung von Fehlern in Rechnung gebracht werden müssen. Fand sich in dem Alkoholextracte keine Gerbsäure und kein Bittersoff, welche Irrthümer veranlassen könnten, so kann kann man direct mit dem Wasserauszuge versuchen, ob dieser beim Stehen oder beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung (§ 83) Kupferoxydul abscheidet und in diesem Falle auch quantitativ mittelst desselben Reagens feststellen, wieviel Glycose vorhanden ist.

Die qualitative Untersuchung auf Zucker kann man auch so ausführen, dass man die zu prüfende Flüssigkeit nur mit Kalilauge (ohne Tartrat) mischt und nach und nach unter Umschütteln soviel verdünnter Lösung von Kupfervitriol hinzubringt, dass der anfangs entstehende Niederschlag sich auch wieder löst. Man hat hier schon in dem Umstand, dass Kupferoxydhydrat gelöst wird, einen Beweis für Anwesenheit zucker- oder mannitartiger Körper. Zweckmässig ist es, so viel wie möglich Kupferlösung zuzufügen, aber nicht so viel, dass ein Theil des Hydrates unlöslich ausgeschieden wird. Die Menge des letzteren, welche von Glycose zunächst aufgenommen wird, kann beim Stehen oder Erwärmen später reducirt werden. Die Kupfermischung wird man in der Regel in 2 Portionen theilen, deren eine man erwärmt, deren zweite man kalt stehen lässt, um zu erfahren, ob im Laufe der Zeit auch schon bei gew. Temperatur eine Reduction erfolgt.

Sollte die Glycose durch Gerbsäuren und dergl. begleitet sein, so ist zur qualitativen und quantitativen Untersuchung auf Zucker das Filtrat der mit Bleiacetat ausgeführten Gerbsäurebestimmung (§ 49 u. 52) oder ein Antheil des Wasserauszuges anzuwenden, aus welchem man durch bas. Bleiacetat alles durch dieses Fällbare niedergeschlagen hat. Diese Flüssigkeiten werden, nachdem die Bleiniederschläge abfiltrirt und nachgewaschen sind, mit Schwefelsäure versetzt, solange noch Bleisulfat niederfällt, filtrirt, durch Nachwaschen mit Wasser auf ein bekanntes Volum gebracht und dann für den Fehling'schen Versuch verwendet. Das Resultat muss zu dem später zu erwähnenden Resultat der Glycosebestimmung im Wasserextracte (§ 83) hinzugerechnet werden. Einen anderen Theil der von Glycosiden und Gerbsäuren befreiten Flüssigkeit kann man unter Zusatz von 1—2 % Schwefel- oder Salzsäure eine halbe Stunde unter Rückflusskühlung kochen und dann in ähnlicher Weise behandeln. Zeigen sich bei beiden Zuckerbestimmungen Differenzen, so ist das Plus der letzteren als Saccharose anzusetzen. (§ 85.)

V.

Untersuchung der in Wasser löslichen Substanzen: Schleim, Säuren, Glycosen, Saccharosen u. a. Kohlehydrate, Eisweissubstanzen etc.

§ 71. Den in Alkohol unlöslichen Antheil des Untersuchungsobjectes (§ 47) behandelt man, nachdem man ihn bei höchstens 40° wieder getrocknet und dann in das gleichfalls getrocknete Extractionsgefäss zurückgebracht hat, bei Zimmertemperatur 48 Stunden lang unter häufigem Umschütteln mit soviel Wasser, dass auf je 1 g des ursprünglich angewendeten Pulvers mindestens 10 CC. desselben kommen. Nach vollendeter Maceration wird durch das schon früher benutzte Filter filtrirt, wobei wiederum die Verdunstung nach Möglichkeit zu verhindern ist. Nachdem man die vom Filter abfliessende Flüssigkeit zurückgestellt hat, wird aufs Neue mit Wasser macerirt, ausgewaschen, das Waschwasser aber nicht mit dem ersten Filtrate gemengt, sondern eventuell nach § 194 weiter untersucht. Der unlösliche Rückstand wird nicht getrocknet. (§§ 92, 102, 105 ff. und 193 ff.)

§ 72. Auch hier wird dann eine summarische Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen derart vorgenommen, dass man 10 CC. des ersten Filtrates in tarirter Platinschale im Wasserbade abdunstet, dann den Rückstand bis zu constantem Gewicht bei 110° erhitzt und wägt. Vom Gewichte des Rückstandes wird später die Menge der bei Verbrennung desselben resultirenden Asche in Abzug gebracht. Es ist zweckmässig, durch qualitative Versuche sich ein Urtheil darüber zu verschaffen, ob diese Asche reich an Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Kalk, Magnesia und Kali ist, und es ist nöthig, falls reichlicher Schwefel- und Phosphorsäure vorhanden ist, diese auch quantitativ zu bestimmen. (§ 82.)

Bei zuckerreichen Pflanzenauszügen, deren Verdunstungsrückstand glasig ist, wird leicht etwas Wasser zurückgehalten. Serrurier räth (Zeitschr. f. anal. Chem. B. 10 p. 491, 1871) in diesem Falle vor dem Verdunsten ca. $^1/_2$ % Alkohol zuzusetzen. Der Rückstand soll dann porös sein und schnell constantes Gewicht annehmen.

Untersuchung der durch Alkohol fällbaren Schleime, Dextrine und verwandter Kohlehydrate.

§ 73. Zu 10—20 CC. des nach § 71 bereiteten Wasserauszuges mischt man 2 Raumtheile abs. Alkohols, stellt das gut bedeckte Gefäss 24 Stunden an einen kühlen Ort, filtrirt dann auf zuvor tarirtem Filter, wäscht den Niederschlag mit 66procentigem

Weingeist nach, trocknet und wägt das Filter mit dem Präcipitate. Beide sind später einzuäschern, und es ist die aus dem Niederschlage stammende Aschensubstanz in Rechnung zu bringen (Asche des Filters abzuziehen). Beträgt diese Asche nicht mehr als 5 % vom Gewichte des Niederschlages, so kann man annehmen, falls überhaupt die Substanz des letzteren die Eigenschaften des Pflanzenschleimes besitzt (§§ 195 und 196), dass die Asche dem Kalk- und Kaligehalte, welcher in der Regel dem Pflanzenschleime zukommt, entspreche. Ist die Aschenmenge grösser, so hätte man namentlich auf grösseren Gehalt an kohlensaurem Kalk und Kali zu achten und würde bei Anwesenheit derselben meistens auf Gegenwart saurer pflanzensaurer Salze dieser Basen — saures Calcium- oder Kaliumtartrat etc. — seine Aufmerksamkeit richten müssen (§ 74).

Dass dieser Niederschlag in der That Pflanzenschleim enthalte, erkennt man daran, dass er sich in ca. 2 Theilen Wasser leicht wieder auflöst zu einer schleimigen Flüssigkeit, welche beim Kochen nicht direckt reducirend auf alkalische Kupferlösung einwirkt, aber nach längerem Erhitzen mit Salzsäure Zuckerreactionen liefert. In der conc. wässrigen Lösung des Schleimes erhält man durch bas. Bleiacetat, käsige Niederschläge. Schleim wird auch mitunter durch Eisenchlorid gefällt und durch Borax oder Wasserglas verdict. Siehe weiter in §§ 193 bis 196.

§ 74. Sollte sich der vermeintliche Schleimniederschlag in Wasser nicht wieder vollständig lösen wollen, so könnte das auf beigemengtes Pflanzeneiweiss hindeuten. Bei dem hier beobachteten Untersuchungsverfahren wird aber die Menge desselben meistens so klein sein, dass sie übersehen werden kann. (Siehe auch §§ 92 ff. und 95). Ist durch die Probe von Lassaigne ein grösserer Gehalt dieses Niederschlages an Stickstoff nachgewiesen worden, so muss man das Resultat der späteren Legumin- und Albuminbestimmungen von dem Gewichte des Schleimniederschlages in Abzug bringen. Zeigte sich beim Lösen des Schleimniederschlages in wenig Wasser eine krystallinische Masse, welche von Wasser nur langsam und schwer gelöst wird, so könnte man diese auf Calcium- oder saures Kaliumtartrat untersuchen, und falls der Ausfall der Prüfung ein positiver sein sollte, müsste womöglich die Menge der Weinsäure durch Fällung mit neutralem Bleiacetat ermittelt werden, damit sie vom Gewichte des Schleimes abgezogen werde.

§ 75. Hatte man unterirdische Pflanzentheile mehrjähriger Pflanzen aus der Familie der Synantheren oder deren nächsten Verwandten, so könnte, selbst wenn erstere getrocknet waren, das Wasser auch etwas Inulin gelöst haben. Dieses löst sich nach Alkoholfällung nicht wieder in Wasser von gew. Temperatur, leicht aber in solchem von 56°. Es wirkt linksdrehend auf polarisirtes Licht, geht bei kurzer Einwirkung verd. Säuren leicht in Frucht-

zucker über und wird am besten ermittelt, indem man diesen titrirt. Die grössere Menge des Inulins würde übrigens noch in dem in Wasser unlöslichen Rüskstande sein und nach § 102 aus diesem gewonnen werden.

§ 76. Das Filtrat vom Schleimniederschlage (§ 73) nebst Waschspiritus verdunste man möglichst rasch bei 70—80° bis zur Syrupconsistenz und fälle nun nochmals mit 4 Raumth. abs. Alkohols. Unter diesen Umständen würden einige in verd. Weingeist lösliche Kohlehydrate wie Dextrin, Levulin, Sinistrin, Triticin niedergeschlagen werden, die man so bald als möglich von der überstehenden Flüssigkeit trennt.

Dieselben zeichnen sich, abgesehen von ihrem Verhalten gegen Alkohol, dadurch vor dem Pflanzenschleim aus, dass sie bedeutend leichter wie dieser durch verd. Säuren in Glycosen umgewandelt und dass sie aus ihren wässrigen Solutionen durch bas. Bleiacetat nicht gefällt werden. Dextrin ist in wässriger Lösung rechtsdrehend und giebt bei Einwirkung von Säure Traubenzucker, die drei letzterwähnten liefern unter denselben Umständen Fruchtzucker. Triticin und Sinistrin sind linksdrehend (resp. für $[\alpha]D$ — 43,579° und — 32,456°), Levulin optisch inactiv. Alle 4 Kohlehydrate werden durch Jod weder blau noch roth gefärbt[1]). Levulin, Sinistrin und Triticin werden aus Lösungen in ca. 40 procentigem Weingeist durch Aetzbaryt niedergeschlagen und aus der feuchten Baryumverbindung durch Kohlensäure wieder frei gemacht (§ 198).

Die quantitative Bestimmung (§§ 199, 201—204) der in diesem Paragraph vorgeführten Kohlehydrate ist wohl am zweckmässigsten derart zu bewerkstelligen, dass man sie durch Kochen mit Säure in Glycose umwandelt, diese mittelst Fehling'scher Lösung titrirt und aus der Glycosemenge diejenige der Muttersubstanz berechnet. Beim Levulin, Triticin und Sinistrin kann man direct den Barytniederschlag mit Säuren erhitzen und die Levulose ermitteln.

Ist Dextrin und zugleich Glycose vorhanden, so fällt in der Regel das Resultat der Bestimmung etwas zu hoch aus, weil bei der Alkoholfällung des Dextrins etwas Zucker mit in den Niederschlag gelangt.

Indessen muss man sich überzeugen, ob nicht der für Dextrin gehaltene Niederschlag bedeutendere Mengen von Stickstoff enthält und ob, falls dies der Fall, nicht die in §§ 101 und 242 zu besprechenden amidischen Säuren anwesend sind.

---

[1]) Wenn man früher annahm, Dextrin müsse sich mit Jod roth färben, so lag das daran, weil man ein mit löslichem Amylum (Erythrodextrin) verunreinigtes Präparat in Untersuchung genommen hatte.

Untersuchung auf Saponin und verwandte Körper.

§ 77. Hat man den Alkoholniederschlag von § 76 schnell abfiltrirt, so muss Saponin, falls dieses zugegen ist, grossentheils in Lösung geblieben sein, bei deren Verdunstung es hinterbleibt. In heissem Alkohol von 83% löst es sich, beim Erkalten der Lösung scheidet es sich wieder aus. In abs. Alkohol ist es fast unlöslich. Es wird gleichfalls, und zwar schon aus Wasserlösung, durch Zusatz von Barytwasser niedergeschlagen. Dieser Niederschlag, den man durch gesättigtes Barytwasser auswaschen muss, wird durch Kohlensäure wieder zerlegt, wenigstens soweit, dass nur einige Procente Baryt bei dem Saponin bleiben. Auch durch basisches Bleiacetat wird Saponin gefällt. Das Saponin ertheilt Lösungen, in denen es vorhanden ist, einen unangenehm kratzenden Geschmack und in hohem Grade die Fähigkeit zu schäumen und Fette etc. in Emulsion zu bringen. Beim Ausschütteln der Saponinlösungen geht Saponin in Chloroform über (conf. § 55). Nach Verdunstung dieser Ausschüttelung hinterbleibt es amorph und dieser Rückstand färbt sich, wenn er auf Zusatz einiger Tropfen conc. Schwefelsäure eine Zeit lang an der Luft gestanden hat, roth bis rothviolett. Saponin ist ein Glycosid und giebt bei Einwirkung verdünnter kochender Salzsäure Sapogenin als harziges, in Wasser schwer lösliches Zersetzungsproduct.

§ 78. Zur quantitativen Bestimmung des Saponins in verschiedenen Droguen haben Christophson und Otten folgende beide Methoden in Anwendung gebracht.

A. 10 g der gepulverten Drogue wurden 3 Mal mit destillirtem Wasser ausgekocht, die vereinigten Decocte wurden, da sie sehr langsam filtrirten, colirt, auf dem Wasserbade durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebracht, mit Alkohol versetzt und filtrirt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol von 83% Tr. wiederholt ausgekocht, die alkoholischen Decocte wurden heiss filtrirt und mit dem Filtrate des wässrigen Decoctes vereinigt. Nachdem der Alkohol abdestillirt war, wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, auf ein kleines Volumen verdampft und mit gesättigtem Barytwasser versetzt, gut umgerührt und der ausgeschiedene Saponinbaryt auf einem getrockneten tarirten Filter gesammelt. Dieser Niederschlag wurde so lange mit gesättigtem Barytwasser ausgewaschen, bis letzteres farblos durchs Filter ging, hierauf wurde er zuerst bei 100° C., hernach bei 110° C. so lange getrocknet, bis zwei aufeinander folgende Wägungen keine Differenzen zeigten. Die letzte Wägung wurde notirt und ergab nach Abzug des Filtergewichtes die Saponinbarytmenge.

Der Saponinbaryt wurde nun in einen tarirten Porzellantiegel gebracht und so lange geglüht, bis die Asche weiss war, sie bestand

aus kohlensaurem Baryt und wurde nach dem Erkalten über Schwefelsäure und Ermitteln ihres Gewichtes von dem Saponinbaryt in Abzug gebracht. Der Rest repräsentirte, nachdem die im Carbonat vorhandene Kohlensäure ihm zuaddirt war, die Menge des verbrannten Saponins. Zur Bestimmung des Saponingehaltes der Kornradesamen musste, da die Samen sehr stärkereich sind und ein völliges Erschöpfen durch Wasser zeitraubend ist, das Verfahren etwas modificirt werden. Zu dem Zweck wurde eine gewogene Menge gemahlener lufttrockener Samen mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Die vereinigten Decocte wurden heiss filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Aether von fettem Oel befreit und das entfettete Saponin wurde nun in Wasser gelöst, mit gesättigtem Barytwasser gefällt und nun das vorhin beschriebene Verfahren wieder eingehalten.

B. Der durch Barytwasser gefällte Saponinbaryt aus dem nach voriger Methode erhaltenen wässrigen Auszuge wurde mit Hilfe von Salzsäure in Wasser gelöst. Durch vorsichtiges Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure wurde der Baryt herausgefällt, durch Filtriren entfernt und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Waschwasser wurde mit dem stark sauren Filtrate vereinigt und eine Stunde unter häufigem Umrühren gekocht. Das ausgeschiedene Sapogenin wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, hierauf sammt dem Filter in einen kleinen Kolben gebracht und mit Alkohol von 83 % Tr. wiederholt ausgekocht. Der Alkohol wurde verdunstet und das zurückgebliebene Sapogenin bei 110° C. so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme zu bemerken war.

Da 100 Theile Saponin bei der Spaltung im Mittel 35,8 Theile Sapogenin gaben, so liess sich aus der erhaltenen Sapogeninmenge der Saponingehalt der Drogue berechnen.

Zur Bestimmung des Saponingehaltes der Kornradesamen wurde wie in voriger Methode die wässrige Lösung des alkoholischen durch Aether entfetteten Auszuges benutzt.

Christophson hat bei vergleichenden Versuchen nach beiden Methoden gefunden:

	Meth. A.	Meth. B.	
in Quillayarinde	8,67 %	8,82 %	Saponin
„ Saponaria levantica	14,59 %	15,0 %	„
„ „ „	13,31 %	13,2 %	„
„ Saponaria rubra	4,78 %	5,09 %	„
„ Kornradesamen	6,67 %	6,51 %	„

Otten fand in verschiedenen Sarsaparillen nach Meth. A. 1,21—3,43 %[1]). Siehe auch § 167.

[1]) Vergl. Christophson „vergl. Unters. über das Saponin der Gypsophila, Saponaria, Quillaya und Agrostemma Githago". Diss. Dorpat 1874 und Arch. f. Pharm. B. 6 p. 432 und 481 (1875), Otten, vergl. „histiol. Unters. der Sarsaparillen." Diss. Dorpat 1876.

§ 79. Das dem Saponin verwandte Digotonin unterscheidet sich von ersterem dadurch, dass es beim Erhitzen verdünnter wässriger Lösungen mit Schwefel- oder Salzsäure eine schön rothe Farbe annimmt. Es ist wie Saponin leichtlöslich in kaltem Wasser, schwerlöslich in kaltem abs. Alkohol. (Vergl. §§ 155 u. 167.)

Untersuchung auf Säuren etc.

§ 80. Ein Theil des Filtrates der in § 73 resp. § 76 beschriebenen Versuche wird nach Beseitigung des Alkohols und nachdem die Flüssigkeit ziemlich weit durch Eindampfen concentrirt worden, mit so viel neutralem Bleiacetat versetzt, dass alle dadurch fällbaren Substanzen niedergeschlagen werden (Ueberschuss ist zu vermeiden), der Niederschlag wird 24—48 Stunden in der Flüssigkeit gelassen, dann abfiltrirt und ähnlich behandelt, wie es in § 49 besprochen worden ist. Die Menge der im Niederschlage vorhandenen verbrennlichen Substanzen wird auch hier für Pflanzensäuren und verwandte Substanzen in Anrechnung gebracht. Wäre zu vermuthen, dass durch die frühere Alkoholbehandlung nicht alle Gerbsäure extrahirt worden und dass demnach hier noch ein Rest derselben vorliege, so wäre ferner auch hier noch ein Theil des Filtrates von §§ 73 resp. 76 zu einer Fällung mit Kupferacetat zu verwenden (conf. § 50) und die durch dieses niedergeschlagene Substanz als Gerbsäure abzuziehen.

§ 81. Wurde der ursprünglich amorphe Bleiniederschlag beim Stehen in der Flüssigkeit allmälig krystallinisch, so ist an die Gegenwart der Aepfel- und Fumarsäure zu denken[1]). (Siehe weiter §§ 214, 220 und 221.)

Um noch weiter zu untersuchen, was für Säuren hier vorliegen mögen, kann man einen ähnlich wie in § 80 beschrieben hergestellten Bleiniederschlag noch feucht in reinem Wasser suspendiren und mit Schwefelwasserstoff zerlegen. Die vom Schwefelblei abgetrennte Flüssigkeit wird im Wasserbade bis auf einige CC. verdunstet. Wenn der Rückstand nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, kann man zu einem Theile der erkalteten Flüssigkeit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction geben. Entsteht ein Niederschlag, so ist zu versuchen, ob er ganz oder zum Theil sich in verd. Essigsäure löst. Ist dem nicht so, so kann man auf das Vorhandensein der Oxalsäure[2]) schliessen. (Siehe weiter in §§ 214, 218

[1]) Ueber die Löslichkeit des Bleimalates in warmer verd. Essigsäure und Gewinnung kryst. Salzes durch Abkühlen dieser Lösung siehe Hartsen in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 373 (1875).

[2]) Bei der Fällung des Calciumoxalates (§§ 110 und 219) zeigt sich meistens der Uebelstand, dass der Niederschlag sich schwer absetzt und durch die Filter geht. Muck hat in der Zeitschr. f. anal Chem. B. 9 p. 451 (1870) gezeigt, dass selbst in der Kälte die Fällung oft sehr befriedigend ausfällt, falls kleine Mengen von Thonerdesalz vorhanden sind.

und 219). Löst er sich in Essigsäure auf, so prüfe man weiter das Verhalten eines anderen Antheiles gegen Chlorammoniumsolution; nimmt diese nicht auf, so könnte Traubensäure (§ 218), löst sie, so könnte Weinsäure (§ 217) vorhanden sein. Im ersteren Falle muss man sich aber vor Verwechselungen mit Phosphorsäure in Acht nehmen.

Hat Kalkwasser keinen Niederschlag hervorgerufen, so koche man auf und überzeuge sich, ob etwa nun ein Präcipitat, welches für Citronensäure (§§ 215, 216 und 218) sprechen würde, entsteht.

Aconitsäure würde auch in der Wärme durch Kalkwasser keinen Niederschlag geben, ist aber durch Schwerlöslichkeit ihres sauren Ammoniumsalzes in 50 procentigem Alkohol ausgezeichnet. Man theilt die auf Aconitsäure zu untersuchende Flüssigkeit in 2 Theile, sättigt einen mit Ammoniak, giebt den zweiten hinzu, lässt krystallisiren und wäscht die Krystalle mit 50 procentigem Weingeist ab. Aus dem kryst. sauren Ammoniumsalze kann man die Aconitsäure durch Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether isoliren und ihre Anwesenheit dann durch die Elementaranalyse des Calcium-, Silber- und Ammoniumsalzes bestätigen. (Siehe auch § 216.)

Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass das sog. Marattin, welches Russow, als sphärokrystallinische Masse in Stengeln der Marattia-Arten nach Einwirkung von Alkohol auffand, aconitsaurer Kalk ist (§ 102).

Sollte Essigsäure Kalkoxalat angezeigt haben, so könnte man natürlich von diesem die essigsaure Lösung abfiltriren und versuchen, ob in derselben durch Uebersättigung mit Kalkwasser noch Anzeichen für Wein-, Trauben-, Citronensäure etc. erhalten werden. Ebenso könnte man, wenn in der Kälte durch Kalk Weinsäure etc. gefällt wurde, filtriren und das Filtrat aufkochen, um eventuell noch Citronensäure darzuthun. Zur quantitativen Trennung von Citronen- und Weinsäure könnte man auch nach summarischer Ermittelung der Säuren nach Allen[1]) in der zwanzigfachen Menge Weingeist lösen, eine conc. Lösung von Kaliumacetat hinzufügen, nach 12 Stunden das saure Kaliumtartrat abfiltriren und die Menge des letzteren entweder gewichtsanalytisch oder durch Titriren mit Normalnatronlauge etc. ermitteln. (Siehe weiter in §§ 214 ff. und 217 ff.)

§ 82. Hatte man nur eine der erwähnten nicht flüchtigen Pflanzensäuren nachweisen können, so könnte man auch aus einer bekannten Menge des Auszuges einen Bleiniederschlag, aus diesem durch Schwefelwasserstoff die Säure abscheiden, die Lösung derselben völlig verdunsten und durch Titriren des wieder aufgelösten Rückstandes versuchen, eine Bestätigung der nach § 80 ermittelten

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. Jg. 16 (1877) p. 251.

Säuremenge zu erlangen. In diesem Falle müsste aber die nach § 7 zu ermittelnde Menge der Phosphor- und Schwefelsäure in Abzug kommen (§ 214).

Um qualitativ zu untersuchen, ob eine stärkere Mineralsäure in solchen Gemengen vorhanden ist, kann man zu einer kleinen Probe der Flüssigkeit einen Tropfen alkoholischer Lösung von Methylviolett fügen. Mineralsäuren verändern die Färbung des letzteren in Blaugrün.

Bei solchen Pflanzentheilen, in welchen, wie z. B. in manchen Früchten etc., das Vorhandensein freier Säuren erwartet werden kann, kann man ferner direct im Wasserauszuge eine Titrirung der letzteren mit Normalsäure vornehmen. Eine solche kann auch weiter noch im Alkoholauszuge ausgeführt werden (§ 47) und man kann, falls beide Säurebestimmungen ungleiche Ergebnisse liefern, d. h. falls die Säuremenge im Wasserauszuge grösser wie im Alkoholauszuge gefunden wird, häufig daraus den Schluss ziehen, dass die Bestimmung im Alkoholauszuge ein richtigeres Bild der Menge wirklich freier Säuren gewährt und dass das im Wasserauszuge ermittelte Plus in der That auf Rechnung saurer Salze zu setzen sei.

Will man speciell untersuchen, ob in einem Pflanzenauszuge neben sauren Tartraten (des Kaliums und Calciums) auch freie Weinsäure vorhanden ist, so kann man den Auszug zur Syrupconsistenz eindampfen und dann entweder Weinsäure durch Aether ausschütteln oder mit abs. Alkohol extrahiren[1]). Nach Verdunstung des Aethers oder Alkohols wird in wenig Weingeist aufgenommen, mit alkoholischer Lösung von Kaliumacetat versetzt und die Abscheidung des sauren Kaliumtartrates abgewartet[2]).

Untersuchung auf Glycosen, Saccharosen etc.

§ 83. Schon in § 70 war davon die Rede, dass kleine Antheile der Glycosen sich bereits in dem Alkoholauszuge des Untersuchungsobjectes befinden können, und dass, falls dies nachweisbar ist, die Mengen derselben zu bestimmen sind. Wie aber gleichfalls schon hervorgehoben wurde, dürfte durch kalten abs. Alkohol in der Regel nicht die Gesammtmenge der Glycose in Lösung kommen und es wäre demnach der Rest derselben im Wasserauszuge aufzusuchen. Zu diesem Zwecke kann man, falls keine Gerbsäuren und sonstige Substanzen vorhanden sind, welche gleichfalls auf alkalische Kupferlösung wirken, einen Theil des nach § 71 hergestellten Wasserauszuges benutzen, dessen Wirkungswerth gegen

[1]) Conf. Claus in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 314. (1878.)
[2]) Siehe auch Nessler in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 230 (1879).

Fehling'sche Lösung man ermittelt[1]). Sollten aber ausser der Glysose noch andere Substanzen vorhanden sein, welche auf die Kupferlösung reagiren, so ist es nöthig, dieselben zunächst zu entfernen. Man wird dementsprechend entweder die Filtrate vom Schleimniederschlage (§ 73), oder die von den Präcipitaten dextrinartiger Körper (§ 76) benutzen, aus denen aber vor dem Titriren der Alkohol abgedunstet werden muss und die dann durch Wasserzusatz wieder auf ein bestimmtes Volum gebracht werden (vergl. auch § 197). Waren Gerbsäuren und ähnliche Substanzen zu beseitigen, so fällt man am besten aus einem Theile des Wasserauszuges durch bas. Bleiacetat das dadurch Fällbare aus und beseitigt auch den Bleiüberschuss aus dem Filtrate vor dem Titriren durch Schwefelsäure.

Statt der von Fehling empfohlenen Kupferlösung (34,639 g kryst. Kupfervitriol, 173 g Seignettesalz, 500—600 CC. Natronlauge von 1,12 spec. Gew. und soviel Wasser, dass 1 l Flüssigkeit resultirt) wende ich bei der qualitativen und quantitativen Zuckerbestimmung die 3 wesentlichen Ingredienzien derart an, dass sie erst unmittelbar vor dem Versuche gemengt werden. (Siehe auch §§ 84, 88, u. 200 ff.) Bekanntlich soll die Fehling'sche Lösung vor dem Titriren noch mit 4 Raumth. Wasser verdünnt werden. Ich habe nun 3 Lösungen vorräthig, welche auf 1 l resp. 34,639 g Kupfervitriol 173 g Seignettesalz und 120 Aetznatron enthalten. Bringt man je 10 CC. dieser 3 Lösungen und 20 CC. Wasser zusammen, wobei nur die Kupferlösung möglichst genau abgemessen zu sein braucht, so hat man ein Gemisch, welches 10 CC. der mit der nöthigen Menge Wasser verdünnten Fehling'schen Lösung entspricht und bei welchem den Fehlern, welche bei längerem Aufbewahren durch Zersetzung in der Fehling'schen Solution entstehen können, vorgebeugt ist.

Das Titriren erfolgt hier in der Weise, dass man zu der in einer möglichst weissen, dünnwandigen Porcellanschale zum Kochen gebrachten Kupferlösung aus der Burette, die auf ein bestimmtes Volum gebrachte Glycoselösung treten lässt, bis in der Kupferlösung jeder blaue Farbenton geschwunden und rothes Kupferoxydul abgeschieden worden ist. 10 CC. der Fehling'schen Lösung, resp. die eben angegebenen Mengen der 3 Flüssigkeiten, entsprechen 0,05 g Glycose. Sollte sich das Ende des Versuches durch das Schwinden der Blaufärbung nicht deutlich ermitteln lassen, was bei Gegenwart von Farbstoffen etc. nicht selten der Fall ist, so kann man auch einen kleinen Theil der Flüssigkeit in der Porcellan-

---

[1]) Ueber Kupferlösung zur Bestimmung des Zuckers siehe Fehling, Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 106 p. 75 (1858.) Graeger, N. Jahrb. f. Pharm. B. 29 (1868) p. 193, O. Schmidt, ib. p. 270, Staedeler u. Krause, Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 69 p. 94, Pellet im Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Sér., T. 27 p. 460 (1878).

schale rasch abfiltriren und nach Uebersättigung mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff oder Kaliumeisencyanür prüfen, ob das Kupfer gefällt worden. Macht man diesen Versuch mit gelbem Blutlaugensalz, so darf man allerdings nicht immer verlangen, dass dieses absolut negatives Resultat giebt. Soviel Kupfer, dass dieses eine blassröthliche Färbung mit dem Blutlaugensalz liefert, wird in der Regel in Lösung bleiben. Man muss sich damit begnügen, dass innerhalb einiger Minuten kein rothbrauner Niederschlag entsteht.

Dass die Glycoselösung nur sehr verdünnt in Anwendung gebracht werden darf, ist bekannt. Am besten ist es, sich so einzurichten, dass sie möglichst genau $^1/_2$% Glycose enthält. Hat man durch einen vorläufigen Versuch dargethan, dass sie bedeutend von dieser Concentration differirt, so ist es gut, vor den massgebenden Analysen so weit zu verdünnen, dass die bezeichnete Concentration erreicht wird[1]).

Man kann diese Bestimmung auch gewichtsanalytisch ausführen, indem man rasch, so lange die Flüssigkeit noch heiss, das ausgeschiedene Kupferoxydul abfiltrirt und dieses in geeigneter Weise auf die Wage bringt. Dies wird namentlich dann sehr empfehlenswerth sein, wenn das Ende der Titrirung schlecht festzustellen war, oder wenn bei Anwendung von 10 CC Kupferlösung das zur Verfügung stehende Quantum der Glycoselösung nicht ausreichte, um alles Kupferoxyd zu reduciren.

Man darf aber in letzterem Falle nicht übersehen, dass alkalische Kupferlösung Zellstoff lösen kann, demnach das Filter an Gewicht verliert. Wollte man direct das Kupferoxydul auf dem zuvor tarirten Filter trocknen und wägen, so könnte dabei, wie Brunner[2]) gezeigt hat, ein bedeutender Fehler entstehen. Es ist deshalb besser, entweder das auf dem Filter vorhandene Kupferoxydul wieder zu lösen und nach bekannten Methoden dessen Menge festzustellen, oder nach dem Abfiltriren die Quantität des im Filtrate anwesenden Kupferoxydes zu ermitteln[3]). 317 Th. Kupfer = 357 Th.

---

[1]) Dass die Reductionsverhältnisse zwischen Glycose und Kupferlösung wechselnde sind, je nachdem die Concentrationen der Lösungen verschieden sind, hat Soxhlet gezeigt (Zeitschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 348. 1878). Man muss demnach beim Titriren sich möglichst genau an die Concentrationen halten, bei denen man die Probeflüssigkeit eingestellt hatte. Will man gewichtsanalytisch unter Anwendung eines Kupferüberschusses die Glycose ermitteln, so können nach Soxhlet die Fehler recht gross werden. Es hat aber Maercker gezeigt, dass auch hier, wenn nur gleiche Verhältnisse eingehalten werden, befriedigende Resultate erlangt werden. Siehe hierüber Zeitschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 348 und Ulbricht im Chem. Ctrbl. Jg. 1878 p. 392.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 11 p. 32 (1872).

[3]) Vergl. auch Weil ib. p. 284, desgl. Mohr ib. B. 12 p. 296 (1873), Jean ib. p. 111, Lagrange ib. B. 15 p. 111 (1876), Brücke ib. p. 100, Maschke ib. B. 16 p. 425 (1877).

Kupferoxydul = 397 Th. Kupferoxyd entsprechen 180 Th. Glycose = 171 Th. Saccharose = 162 Th. Dextrin, Amylon etc. (§ 200.)

§ 84. Anstatt der Bestimmung mit der Fehling'schen Lösung kann man auch eine Titrirung des Glycose durch das von Sachse empfohlene Kaliumquecksilberjodid in alkalischer Lösung vornehmen, zu welcher die Glycoselösung in ähnlicher Weise, wie im § 83 angegeben wurde, vorzubereiten ist.

Diese Methode schliesst sich an eine von Knapp empfohlene Bestimmungsweise an, bei welcher eine Mischung von Quecksilbercyanid und Natronlauge als Reagens benutzt wird[1]). Knapp stellt seine Probeflüssigkeit aus 10 g Quecksilbercyanid, 100 CC. Natronlauge von 1,145 spec. Gew. und Wasser bis zum Liter her. 0,4 g des Cyanides = 40 CC. der Mischung entsprechen 0,10 g Traubenzucker. Das Ende des Versuches findet Knapp durch einen Tüpfelversuch mit Schwefelammon, den er auf schwedischem Filtrirpapier ausführt. (§ 200.)

In der Sachsse'schen Probeflüssigkeit wurde, wie gesagt, das Quecksilbercyanid durch Jodid ersetzt, welches mit Jodkalium in Lösung gebracht wurde und welches später einen Zusatz von Aetzkali erhielt. Bei der zuerst von Sachsse empfohlenen Mischung[2]) war ein Ueberschuss von Alkali, welcher bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rohrzucker die Bestimmung des Trauben- und Fruchtzuckers ungenau machte. Dementsprechend hat Heinrich[3]) die Vorschrift dahin geändert, dass er das Minimum des Alkalis anwendet; er lässt die Probeflüssigkeit aus 18 g Quecksilberchlorid, 25 g Jodkalium und 10 g Aetzkali auf 1 l herstellen. 40 CC. derselben entsprechen 0,1342 g Glycose. Bei der Ausführung der Bestimmung arbeitet man ähnlich wie beim Fehling'schen Versuche; man kocht die Quecksilberlösung, lässt die Glycosesolution, welche auch womöglich gegen $^1/_2$% Glycose enthält, aus der Burette hinzutreten und findet das Ende durch eine Tüpfelversuch mit Zinnchlorür, welches, so lange noch Quecksilber ungefällt blieb, einen grauen Niederschlag verursacht. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen ist bei diesem Versuche nicht störend. Wenn auch das Nessler'sche Reagens auf Ammoniak aus ähnlichen Bestandtheilen wie die Sachsse-Heinrich'sche Solution besteht, so enthält es doch bedeutend mehr Alkali als diese und das ist für den Nachweis des Ammoniaks wesentlich (§ 97).

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 154 p. 252 (1870). Siehe auch Mertens in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 13 p. 76 (1874) u. Brumme ib. B. 16 p. 121 (1877). Das Knapp'sche Reagens ist bedeutend haltbarer, wie die Fehling'sche Lösung.

[2]) Jahresb. f. Pharm. Jg. 1876 p. 375. Siehe auch Strohmer u. Klauss im Chem. Ctrbl. Jg. 1877 p. 697 u. p. 713.

[3]) Chem. Ctrbl. Jg. 1878 p. 409.

Hat man sehr geringe Mengen von Invertzucker in Lösung, so kann die Endreaction verzögert werden. Es ist dann gut, die Quecksilberlösung so einzurichten, dass 5 CC derselben 0,0168 g Invertzucker verbrauchen.

Will man die Glycose mit Hülfe von Quecksilberlösungen gewichtsanalytisch bestimmen, so kann man von einem Verfahren Gebrauch machen, bei welchem essigsaures Quecksilberoxyd (auf 1 l 30 g HgO in 25 g conc. Essigsäure gelöst) und Natriumchlorid (30 g) als Probeflüssigkeit angewendet werden, durch den Zucker beim Kochen die Mercuriverbindung reducirt und schliesslich Quecksilberchlorür gewogen werden soll[1]). Nach einstündigem Erwärmen der Glycoselösung (die Flüssigkeit muss sauer reagiren) mit dem Reagens, nachdem man sich Gewissheit verschafft, dass überschüssiges Quecksilber in Solution ist, wird der Calomel abfiltrirt und gewogen. 5,88 Th. des letzteren entsprechen 1 Th. Glycose.

Gegen Rohrzucker, Glycerin, Arabin, Dextrin soll das Reagens sich indifferent verhalten.

§ 85. Waren nur Glycosen in der Flüssigkeit und waren diese nicht noch durch Saccharosen oder andere durch Alkohol nicht fällbare Kohlehydrate begleitet, so kann die Bestimmung nach §§ 83 und 84 ziemlich genaue Resultate liefern. Nicht unwesentlich beeinflusst werden aber meistens die Resultate, falls Saccharosen oder verwandte Substanzen gleichfalls zugegen sind. Denn wenn auch manche dieser letzteren Kohlehydrate, wenn sie rein vorliegen, keinen wesentlichen Einfluss auf die Fehling'sche und Sachsse'sche Solution ausüben, so ist das doch anders, sobald sie in Begleitung der Glycosen anwesend sind.

Auch die Gährungsprobe (§ 204), durch welche, wenn Glycose allein vorhanden, diese ziemlich sicher quantitativ ermittelt werden kann, giebt bei Gegenwart von Saccharosen etc. ungenaue Resultate, weil ein Theil dieser Kohlehydrate durch Hefe zu gährungsfähigen Glycosen invertirt wird.

Wir dürfen nicht behaupten, dass wir bereits überall im Stande wären, da, wo solche Gemenge von Glycosen und Saccharosen vorhanden sind, den Versuch zu einem völlig exacten Abschluss zu bringen. Es kommen Fälle vor, wo die Genauigkeit des Versuches wenig zu wünschen übrig lässt, z. B. wenn nur Traubenzucker oder Invertzucker neben Rohrzucker anwesend sind, d. h. wo wir mit einem Gemenge zu thun haben, bei welchem wir die Titrirung mit Polarisationsbestimmungen combiniren können. Aber es giebt auch genug Fälle, wo dem nicht so ist (conf. §§ 208 und 209).

§ 86. In diesen Fällen bleibt nichts Anderes übrig, als in der Lösung, aus welcher wir durch Alkohol (§§ 73 und 76) alle dadurch fällbaren Kohlehydrate entfernt haben, einmal direct mit Fehling'scher

[1]) Vergl. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1877 p. 340.

oder Sachsse'scher Lösung zu titriren, dann aber einen anderen Theil derselben Flüssigkeit etwa eine viertel bis eine halbe Stunde lang (wird Mycose erwartet, so muss man einige Stunden kochen) unter Zusatz von 1% Salzsäure unter Rückflusskühlung zu erhitzen und die Titrirung zu wiederholen. Ergab dieser zweite Versuch dasselbe Resultat wie der erste, so kann man annehmen, dass nur Glycosen vorhanden waren, oder doch die Saccharosenbeimengung äusserst klein war. Findet man bei der zweiten Titrirung einen Ueberschuss an Glycose, so hat man ein Recht auf die Gegenwart von Saccharosen etc. zu schliessen und diesen Ueberschuss als „Saccharose oder verwandtes Kohlehydrat" zu berechnen. Man muss aber, was ich nochmals hervorhebe, zugeben, dass hier Fehler möglich sind. (Vergl. § 207.)

§ 87. Wäre gar keine Glycose, sondern nur Saccharose vorhanden, so würde der Auszug, vorausgesetzt, dass nicht Milchzucker und Maltose vorhanden sind, überhaupt nur nach der Einwirkung der verdünnten Säure auf Fehling'sche Lösung etc. reagiren. Man hat also jedenfalls die Behandlung eines Theiles der Flüssigkeit mit Säure in der oben angegebenen Weise vorzunehmen. (Vergl. § 207.)

Die Inversion des Rohrzuckers gelingt nach Pillitz leicht, wenn man Lösungen mit 12—13 Th. Wasser unter Zusatz von 1,5—2 pro Mille Schwefelsäure von 1,12 spec. Gew. bei 130—135° in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt[1]), es soll aber in solchen Solutionen die Gährungsprobe (nicht die von Fehling und Knapp) ein etwas zu niedriges Resultat ergeben.

Ich bin im Ganzen mehr dafür, zu solchen Zwecken Salzsäure anzuwenden, muss aber zugeben, dass wenn es darauf ankommt, die Säure später zu beseitigen, Schwefelsäure bequemer anzuwenden ist, da sie durch Baryumcarbonat leicht fortgeschafft werden kann.

§ 88. Die eben angegebenen Reactionen der Glycosen und Saccharosen können auch in Anwendung kommen, falls man den qualitativen Nachweis von der Anwesenheit dieser Substanzen führen will. Soll speciell noch eine weitere Probe auf Glycosen ausgeführt werden, so könnte man die Böttger'sche Wismuthprobe — Erhitzen der Glycosenlösung mit einer Solution von kohlensaurem Natron unter Zusatz von bas. Wismuthnitrat oder von Wismuthhydrat, wobei die ursprünglich farblose Verbindung in graues Wismuthoxydul umgewandelt wird — ausführen. (Siehe auch § 200.)

§ 89. Zur Unterscheidung der verschiedenen Glycosen und Saccharosen benutzt man, wo diese rein vorliegen, vorzugsweise deren Krystallisationsverhältnisse und deren Wirkung auf das polarisirte Licht. Auch in den hier discutirten

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 10 p. 456 (1871). Siehe auch Nicol ib. B. 14 p. 177 (1875).

Fällen lassen sich diese Eigenthümlichkeiten mitunter verwerthen, namentlich wenn nur ein Kohlehydrat in Lösung und wenn in dieser überhaupt keine Substanzen anwesend sind, welche die Krystallisation oder Polarisation beeinflussen. Gerade aber diese Bedingungen sind nur selten erfüllt, weshalb wir denn auch in der Mehrzahl der Fälle, wenn wir nicht grosse Mengen an Substanz diesem Versuche opfern können, auf eine genauere Bestimmung der vermutheten Glycosen, Saccharosen, etc. verzichten müssen. (Vergl. §§ 205—207.)

Steht ein grösseres Quantum an Material zur Verfügung, so wird man wohl am besten sich bemühen, zunächst die einzelnen Kohlehydrate durch Ueberführung in verschiedene Lösungsmittel, Behandlung mit Thierkohle und Krystallisation von einander zu trennen. In Bezug auf letztere möge aber bemerkt werden, dass bei einzelnen Kohlehydraten mitunter Monate darüber hingehen, bis sie eintritt. Zu den Momenten, welche die Krystallisation der Glycosen etc. begünstigen, gehören u. A. das directe Tageslicht. Auch die Gegenwart kleiner Mengen einer Mineralsäure (Salzsäure) kann hierbei von Einfluss sein. (Siehe übrigens weiter in §§ 205—207.)

§ 90. Fast bei jeder Pflanzenanalyse wird man, wenn man die Menge der § 72 ermittelten, in Wasser löslichen Substanzen mit der Summe der durch Einzelbestimmungen gefundenen in Wasser löslichen Bestandtheile — Schleim, dextrinartige Körper, Glycosen, Saccharosen, Säuren, Eiweisssubstanzen etc. — vergleicht, ein Deficit zu Ungunsten der Einzelbestimmungen finden. Es müssen demnach in den meisten Pflanzentheilen noch eine oder mehrere ziemlich indifferente, in Wasser lösliche, durch Alkohol, neutr. Bleiacetat etc. nicht fällbare Substanzen vorhanden sein, die sich bisher einer genaueren Untersuchung entzogen haben. Muthmassungen über diese Körper hier auszusprechen, könnte fast bedenklich erscheinen; ich will aber doch die Bemerkung nicht zurückhalten, dass mir in einzelnen Fällen eine Substanz vorzuliegen schien, welche, nachdem man die Solutionen in Wasser oder Weingeist völlig ausgetrocknet hatte, sich in abs. Alkohol nicht wieder gut lösen wollte und welche in einzelnen Eigenschaften mit den Formen des Pflanzenschleimes übereinzustimmen schienen, so wie sie sich bei Diffusion von Gummi etc. mit Säuren bilden. Auch diese werden durch Alkohol mitunter nicht weiter aus wässriger Lösung präcipitirt. Wo ich derartige Uebereinstimmung bei Pflanzenanalysen wahrgenommen, habe ich wohl von einer „löslichen Modification der Arabinsäure“ gesprochen, aber nicht unterlassen, ein Fragezeichen hinzuzufügen[1]). Es darf wohl die nähere Unter-

[1]) Vergl. meine „Chem. Beiträge z. Pomologie“ Dorpat 1878, Verlag d. Dorpater Naturforscher-Gesellsch. u. Pfeil, „Chem. Beitr. z. Pomologie“. Diss. Dorpat 1880.

suchung dieser Substanz als ein nicht unwichtiges Postulat der Pflanzenanalyse bezeichnet werden.

Auf eine solche „Arabinsäure" wird man übrigens nur dort mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit schliessen dürfen, wo nicht die nach § 96 auszuführenden Stickstoffanalysen der in Wasser löslichen und der darin unlöslichen Substanz dem entgegenstehen. Hatte man die Gesammtmenge des Stickstoffs, desgl. den Stickstoffgehalt der mit Wasser erschöpften Substanz ermittelt und ist die Menge des Stickstoffs, welche für Eiweiss, Ammoniak, Salpetersäure, Alkaloide berechnet wird, bedeutend kleiner als die Differenz zwischen den beiden Stickstoffbestimmungen, so hat man auch darauf Rücksicht zu nehmen, dass durch Wasser unter Umständen eiweissartige Substanzen in Lösung gebracht werden, die Alkohol nicht wieder fällt.

§ 91. Eine in Pflanzen nicht selten vorkommende Substanz würde gleichfalls bei Ausführung der bisher besprochenen Versuche mit dem Wasser- und Alkoholauszuge übersehen werden, insofern sie durch kalten abs. Alkohol nicht gelöst, aus Wasserauszügen aber auch nicht mittelst Weingeist, Bleisalz etc. gefällt werden kann. Es ist dies der Mannit. Auch er würde, wo er vorhanden, sich in dem im § 90 erwähnten Deficit eingeschlossen befinden; er würde sich aber doch, wo er vorkommt, weit leichter als die im vorigen Paragraph erwähnten amorphen Substanzen bemerkbar machen, weil er grosse Neigung zur Krystallisation besitzt und, da er in kaltem Wasser und kaltem wasserhaltigen Weingeist ziemlich schwerlöslich ist, recht leicht in langen säulen- und nadelförmigen Krystallen erhalten werden kann. Wenn es hiernach leicht ist, den Mannit, der optisch inactiv ist, qualitativ darzuthun, so müssen wir doch bedauern, noch über keine Methode zu verfügen, mittelst welcher wir ihn quantitativ bestimmen können. Wir werden versuchen können, seine Menge annähernd zu ermitteln durch Eindampfen der durch Alkohol und bas. Bleiacetat von dadurch fällbaren, vom Blei durch Schwefelwasserstoff, eventuell auch durch schnelle Gährung von Glycosen befreiten Flüssigkeit, Extraction des Rückstandes mit siedendem Weingeist von 90 % und Krystallisation in der Kälte. Aber ein völlig exactes Resultat werden wir auch hier um so weniger erlangen, als bei Gährung von Rohrzucker etc. auch Mannit — oft sogar in bedeutender Menge — entstehen kann[1]). Ueber einige dem Mannit verwandte Substanzen ist in § 212 nachzulesen.

Ueber die Untersuchung von Bitterstoffen, Glycosiden und Alkaloiden wurden schon in §§ 58—69 gesprochen. (Siehe auch §§ 165 ff. und 171.)

---

[1]) Vergl. meinen Aufsatz im Arch. f. Pharm. B. 15 p. 47 (1878).

Untersuchung auf in Wasser lösliche Eiweisssubstanzen, Ammoniaksalze, Salpetersäure.

§ 92. Schon in § 74 ist davon die Rede gewesen, dass eine quantitative Bestimmung von Eiweisssubstanzen in einem Wasserauszuge, welcher nach Einwirkung von Aether und Alkohol auf das Untersuchungsobject hergestellt wurde, meistens ungenaue Resultate ergeben wird. Daraus folgt, dass wir uns zu diesem Zwecke direct einen Wasserauszug aus einer neuen Portion des Untersuchungsobjectes herzustellen haben, oder dass, falls letzteres reich an Fett ist (z. B. bei Samen) der Wasserextraction nur eine Beseitigung des Fettes durch Petroläther vorausgehen sollte. Nachdem also eventuell die zu analysirende Substanz (ca. 10 g) mit Petroleumäther entfettet und nachdem der in diesem unlösliche Antheil wieder bei höchstens 40° getrocknet worden, wird mit Wasser (auf je 1 g der Substanz 10 CC.) angesetzt und unter häufigem Umschütteln 4—6 Stunden ausgezogen. Man kann auch wohl einige Stunden lang die Mischung einer Temperatur von 35° bis höchstens 40° aussetzen. Nach 24 Stunden wird wieder in der in § 71 beschriebenen Weise filtrirt. (Vergl. übrigens § 225 ff.)

Einen Theil des Filtrates benutzt man zu qualitativen Versuchen. Zur Erkennung der eiweissartigen Substanzen dient deren Verhalten gegen Jod, mit welchem sie sich braun färben, gegen eine Lösung von Quecksilberoxydnitrat — Millon's Reagens —, welche die Albuminsubstanzen gelb und nach Zusatz einer Spur salpetriger Säure schön roth färben soll (für möglichste Abwesenheit von freier Salpetersäure im Reagens ist Sorge zu tragen). Weiter verwendet man deren Eigenschaft, nach dem Mischen mit verd. Kupfervitriollösung durch Kalihydrat blauviolett gefärbt zu werden.

Man kann diese Versuche, wenn nicht sehr viel Albmuminsubstanzen in Lösung sind, mit dem Niederschlage ausführen, welcher durch Säuren etc. aus dem Auszuge gefällt wird (§ 93).

Dieselben Reagentien wird man auch bei dem mikrochemischen Nachweis der Albuminsubstanzen verwerthen können, bei welchem man auch von dem Vermögen der letzteren, Farbstoffe wie Anilinviolett (färbt Protoplasma meist blauviolett, Zellkerne meist roth) Karmin, Cochenille, Pikrokarmin etc. aufzuspeichern, Gebrauch machen kann. Man achte bei dieser Gelegenheit auch auf die Form, in der das Eiweiss abgelagert ist, ob krystallinisch oder nicht etc. (Siehe auch §§ 74, 90, 95 und 194.)

Speciell vom Protoplasma mag hier noch bemerkt werden, dass es durch abs. Alkohol und Glycerin coagulirt, durch verd. Kali geklärt, durch Essigsäure getrübt wird. Zellkerne werden durch die erstbezeichneten Färbemittel, auch durch Jod, in der

Regel intensiver gefärbt wie das Protoplasma. Sie werden durch Hämatoxylinlösung (1 : 30) und Alaunsolution (1 : 10) tiefblau gefärbt, auch durch Haematoxylin allein, wenn man zuvor den Schnitt mit Pikrinsäure behandelt und den Ueberschuss letzterer wieder völlig beseitigt hatte (Schmitz). Krystalloide lösen sich in verd. Kalilauge, Ammoniak und Essigsäure.

Hat man Eiweisssubstanzen in Lösung, so werden diese in der Regel auch durch Zusatz von Essigsäure und Kaliumeisencyanür, desgl. durch wässrige Solution von Richloressigsäure und von xanthogensaurem Kali gefällt. Letzterer Niederschlag wird beim Erwärmen auf 30° flockig (Zöller). (Siehe auch in §§ 95, 231 u. 232).

§ 93. Ein Theil des Filtrates (25—50 CC.) wird kalt mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und es wird beobachtet, ob dadurch eine Abscheidung leguminartiger Substanzen veranlasst wird. Ist dem so, so wird der Niederschlag auf zuvor tarirtem Filter gesammelt, anfangs mit salzsäurehaltigem Wasser, später mit 40 procentigem Weingeist ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Vom Gewichte des Niederschlages muss später die Menge der in ihm vorhandenen Aschensubstanz in Abrechnung gebracht werden (§ 225 ff.) Hat man durch Säure einen Niederschlag erhalten, so prüfe man weiter in einem anderen Theile der Flüssigkeit, den man mit Kohlensäure sättigt, ob sich Globulin ausscheidet, und eventuell mikroskopisch, ob der Niederschlag krystallinisch ist. (Vergl. §§ 226 und 227.)

§ 94. Das Filtrat vom Leguminniederschlage (aber nicht der Waschweingeist) wird mit soviel Natriumacetat, dass alle Salzsäure an Natrium gebunden werden kann, und mit 5—10 CC. concentrirter Chlornatriumsolution versetzt, aufgekocht; scheiden sich Flocken von Eiweiss aus, so werden diese auf tarirtem Filter gesammelt, anfangs mit siedendem Wasser, dann mit 40 procentigem Weingeist ausgewaschen, getrocknet, gewogen und auch bei ihnen die Aschensubstanz in Abrechnung gebracht.

War kein Legumin im Auszuge, so bringt man direct auf ca. 25 CC. desselben 5 CC. conc. Chlornatriumlösung, kocht unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und verfährt mit dem abgeschiedenen Albumin wie eben beschrieben wurde (§ 230).

§ 95. Einen anderen Antheil des wässrigen Auszuges (ca. 25 CC.) mengt man mit $^1/_2$ Vol. gesättigter Chlornatriumlösung und versetzt so lange mit einem Gemische aus 20 g Tannin, 37,5 CC. Eisessig, 400 CC. Alkohol und Wasser bis zum Liter, als dieses noch einen Niederschlag veranlasst. Der Niederschlag wird so rasch als möglich abfiltrirt und einige Male mit Wasser ausgewaschen, dann getrocknet. Um die Menge der in ihm vorhandenen Eiweisssubstanzen zu ermitteln, kann man ihn entweder der Stickstoffanalyse unterwerfen und aus der gefundenen Stickstoffmenge durch Multiplication mit 6,25 % (siehe auch § 224) die Eiweisssubstanzen berechnen.

Oder man kann den feingepulverten Niederschlag durch Auskochen mit Alkohol von 90 % von Gerbsäure befreien, und die dabei ungelöst bleibenden Eiweisssubstanzen wiederum sammeln und wägen. (Vergl. § 229.)

Die nach § 95 gefundene Menge der Eiweisssubstanzen vergleicht man mit der nach § 93 ermittelten Legumin-, eventuell der nach § 94 gefundenen Albuminmenge. Ergiebt sich bei der Tanin-Bestimmung ein Plus, so ist dieses auf Kosten solcher Eiweisssubstanzen zu setzen, welche durch Salzsäure und Kochen mit Essigsäure nicht fällbar sind.

Bei gerbsäurereicheren Droguen wird, wie schon § 51 angegeben worden, die Bestimmung nach § 92 ff. kein völlig befriedigendes Resultat ergeben, weil hier durch die Gerbsäure ein Theil der Eiweisssubstanzen im unlöslichen Rückstande zurückgehalten wird. Man wird diese Menge später nach §§ 96 und 224 feststellen können.

Zu den Substanzen, welche unter Umständen den Uebergang des Albumins in Wasser beeinflussen können, darf man auch wohl das Arabin rechnen. Wenigstens für Thieralbumin hat Günsberg[1]) nachgewiesen, dass es durch Gummi aus schwach angesäuerten Lösungen gefällt werden kann. Im Ueberschusse zugesetzt, löst aber das Gummi den Niederschlag wieder auf. Stärkegummi soll sich dadurch vom Arabin unterscheiden, dass der durch dasselbe entstandene Niederschlag im Ueberschuss nicht wieder löslich ist.

§ 96. Es ist zweckmässig, mit einer Probe des Untersuchungsobjectes eine summarische Stickstoffbestimmung auszuführen, desgl. mit dem wiedergetrockneten Rückstande der in § 92 besprochenen Wasserextraction die Stickstoffanalyse zu wiederholen. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen entspricht dem Stickstoffgehalte der in den Wasserauszug übergegangenen Substanzen. Zieht man weiter von dieser Differenz die Stickstoffmenge ab, welche den nach §§ 93—95 ermittelten Eiweisssubstanzen zukommt, so bleibt als Rest das Quantum von Stickstoff, welcher in Form von Ammoniaksalzen, Amiden, Alkaloiden, Nitraten etc. in das Wasserextract gelangt ist. Um auch diesen Stickstoff noch möglichst unterzubringen, ermittelt man

§ 97. Das Ammoniak[1]) indem man a. einen Theil des Wasserauszuges (§ 92) mit ca. 2 Raumtheilen Weingeist von ca. 90 % mengt, den entstehenden Niederschlag abfiltrirt und Filtrat nebst Waschspiritus unter Zusatz von gebrannter Magnesia destillirt. Das Abdestillirende wird in einer genau gemessenen Menge von Normalschwefelsäure aufgefangen, indem man nach Möglichkeit sowohl einem Uebers pritzen der Magnesiamischung, wie einem Verlust an Ammoniak vorzubeugen sucht. Ich führe den Versuch in

[1]) Journ. f. pract. Chem. B. 88 p. 239 (1863).
[2]) Vergl. auch Morgen in der Zeitschr. f. anal. Chem. Jg. 20 p. 37 (1881).

einer Kochflasche aus, (Fig. 2 *A*), welche höchstens zur Hälfte von der Magnesiamischung gefüllt wird und in deren Hals ein Bausch Glaswolle gebracht wurde. In dem Kork der Kochflasche befindet sich ausser einer kurzen Glasröhre *b*, welche durch Kautschouk und einen Quetschhahn verschlossen wird, eine zweimal gebogene Glasröhre *c*, deren längerer Schenkel eine birnförmige Erweiterung *d* besitzt. Dieser längere Schenkel reicht bis auf den Boden einer kleinen zweimal tubulirten Woulf'schen Flasche *B*, durch deren zweiten Tubulus eine kleine mit gröberen Glasperlen gefüllte Chlorcalciumröhre *e* reicht. Die vorzulegende Normalsalzsäure wird durch dies Chlorcalciumrohr in die Woulf'sche Flasche gegossen, so dass

Fig. 2.

die Glasperlen durch dieselbe benutzt werden und etwaige Antheile des Ammoniaks, welche unabsorbirt durch die Flasche gehen, hier zurückgehalten werden. Während der Destillation ist die Vorlegeflasche kalt zu halten; das Ende des Processes erkennt man, indem man von Zeit zu Zeit durch Oeffnen des Quetschhahnes die abdestillirenden Dämpfe an einen Streifen mit Haematoxylinlösung oder Nesslers Reagens[1]) getränkten Papiers gelangen lässt und sich überzeugt, dass sie dieses nicht mehr violett resp. braun färben.

Nachdem alles Ammoniak überdestillirt worden, wird durch

[1]) Conc. Lösung von 2 Th. Quecksilberchlorid mit $2^1/_3$ Th. Jodkalium gemengt, später mit 6 Th. Kalihydrat und Wasser auf 36 Th. gebracht.

Rücktitriren die Menge der überschüssigen Säure ermittelt und in bekannter Weise das Ammoniak berechnet.

b) Man kann auch die salzsaure Flüssigkeit im Wasserbade verdunsten und nachdem man den Rückstand noch 2—3 mal wieder mit Wasser benetzt und aufs Neue ausgetrocknet hat, in dem als Trockenrückstand hinterbleibenden Chlorammonium durch Titriren mit Silbernitrat und Kaliumchromat die Chlormenge feststellen, aus welcher dann das Ammoniak berechnet wird.

c) Statt dieser Art der Bestimmung kann man sich hier auch einer Methode bedienen, welche von Schloessing in Vorschlag gebracht worden ist. Einige Gramm des feingepulverten Substanz, noch besser ein möglichst concentrirtes Extract derselben, werden in einer flachen Schale in Wasser zu dicklichem Brei angerührt, dann mit etwas Kalkmilch innig gemengt und unter eine Glasglocke gebracht unter welcher sich in einer flachen Schale eine genau abgemessene Menge Normalschwefelsäure befindet. Nach 2—3tägigem Stehen des Apparates bei niederer und gleichmässiger Temperatur (8—10°) wird das Ammoniak aus dem Brei abgedunstet und von der Normalsäure absorbirt worden sein. Durch Rücktitriren des Säureüberschusses wird sodann die Ammoniakmenge gefunden. Man achte möglichst auf die Temperatur. Kommen Differenzen derselben vor, in Folge welcher sich Wassertropfen an den Wandungen niederschlagen, so werden diese kleine Mengen von Ammoniak enthalten können, die einen Fehler der Bestimmung bewirken.

Bei allen diesen Versuchen ist der Einwand[1]) nicht ausgeschlossen, dass durch den Kalk und die Magnesia in der angegebenen Zeit auch Eiweisssubstanzen etc. theilweise zersetzt werden, so dass Ammoniak aus ihnen hervorgeht. Aus diesem Grunde ist es gut, wenn diese Eiweisssubstanzen zuvor durch eine Fällung mit bas. Bleiacetat aus den Wasserauszügen gefällt werden. Asparagin und Glutamin, welche bei dieser Gelegenheit in der Lösung bleiben, werden zwar, wenn sie rein vorliegen, durch Kalk nicht zersetzt, S. glaubt aber für diese Substanzen, wenn sie in Gemischen vorhanden sind, eine theilweise Umwandlung in Ammoniaksalze etc. annehmen zu dürfen. Um den durch sie bewirkten Fehler zu vermeiden, räth Schulze vor Anwendung des Schloessing'schen Verfahrens 1—2-stündiges Kochen mit Salzsäure (conf. unter Asparagin § 191). Man findet so die Menge des Ammoniaks, welche a priori im Objecte vorhanden war, plus derjenigen, welche bei Umsetzung von Glutamin und Asparagin in die zugehörigen Aminsäuren resultirte, kann aber diese letzteren auf Grundlage der Sachsse'schen Asparagin- (Glutamin-) Bestimmung in Abzug bringen.

Hat man die erwähnten Vorsichtsmassregeln benutzt, so kann

[1]) Vergl. E. Schulze in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 171 (1878).

man auch in der Regel befriedigende Resultate erwarten, wenn man auf dem Wege der Destillation mit Kalk- oder Magnesiabrei prüft.

§ 98. In Fällen, wo das Untersuchungsobject neben Ammoniakverbindungen auch amidische Substanzen und flüchtige Alkaloide enthält, würde diese Bestimmung ungenau sein, weil auch letztere abdestilliren und einen Theil der Säure sättigen können. Da nun viele dieser Amine etc. eine in Alkohol und Aetheralkohol lösliche Platinchloridverbindung liefern (§ 183), so kann man den Fehler häufig dadurch ausgleichen, dass man bei einem zweiten Versuche anstatt des Rücktitrirens der Salzsäure diese unter Zusatz von überschüssigem Platinchlorid im Wasserbade verdunstet und den Rückstand mit Aetheralkohol auf ein zuvor tarirtes Filter bringt, auswäscht, trocknet und wägt. Berechnet sich aus dem ersten und zweiten Versuche eine gleiche Menge von Ammoniak, so kann man ziemlich sicher sein, dass amidische Substanzen nicht oder nur spurweise vorhanden sind. Giebt der zweite Versuch eine geringere Ammoniakmenge an, so ist diese als richtiger zu betrachten und das Plus des ersten Versuches auf sonstige flüchtige amidische Substanzen zu setzen. Wäre endlich das Gewicht des Platindoppelchloridrückstandes grösser, als man nach dem Resultat der ersten Ammoniakbestimmung erwarten konnte, so würde das auf Vorhandensein einer amidischen Substanz schliessen lassen, deren Atomgewicht höher als das des Ammoniaks und deren Platinsalz gleichfalls in Aetheralkohol unlöslich ist. Bei der in § 97 b.) angegebenen Modification des Versuches der Ammoniakbestimmung würden einige salzsaure Salze amidischer und alkaloidischer Substanzen, z. B. Coniin und Nicotin, fast völlig verflüchtigt, demnach nicht mit berechnet werden.

Bei der Trennung von Ammoniak und Aminen kann man mitunter auch den Umstand verwenden, dass die Salzsäure-, Schwefelsäure- und Oxalsäureverbindungen des ersteren in Alkohol bedeutend schwerer löslich sind als die mancher Amine.

Man würde demnach, wenn man die Base selbst zum Zweck näherer Prüfung isoliren wollte, grössere Mengen des Untersuchungsobjectes nach § 97 a) mit Magnesia oder Kalk destilliren, in einer der erwähnten Säuren die ammoniakartigen Körper absorbiren lassen, die Lösung im Wasserbade verdunsten und den Rückstand mit Weingeist behandeln. Nach Verdunstung der Alkohollösung könnte dann wiederum unter Zusatz einer Base destillirt werden, was zweckmässig in einem Strome von Wasserstoffgas ausgeführt wird. (Vergl. weiter § 239.)

§ 99. Die Bestimmung der Salpetersäure nimmt man in einem anderen Theile des wässrigen Auszuges von § 71 vor und

zwar entweder nach der Methode von Fr. Schulze[1]) oder nach derjenigen von Wulfert[2]).

Erstere lässt den Auszug mit reiner Kalilauge erhitzen, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wird, darauf ca. 10 Minuten lang mit so viel (salpeterfreiem) Kaliumhypermanganat erhitzen, dass auch nach dieser Zeit die Flüssigkeit röthlich gefärbt ist, schliesslich diesen Ueberschuss des Hypermanganates durch Ameisensäure be-

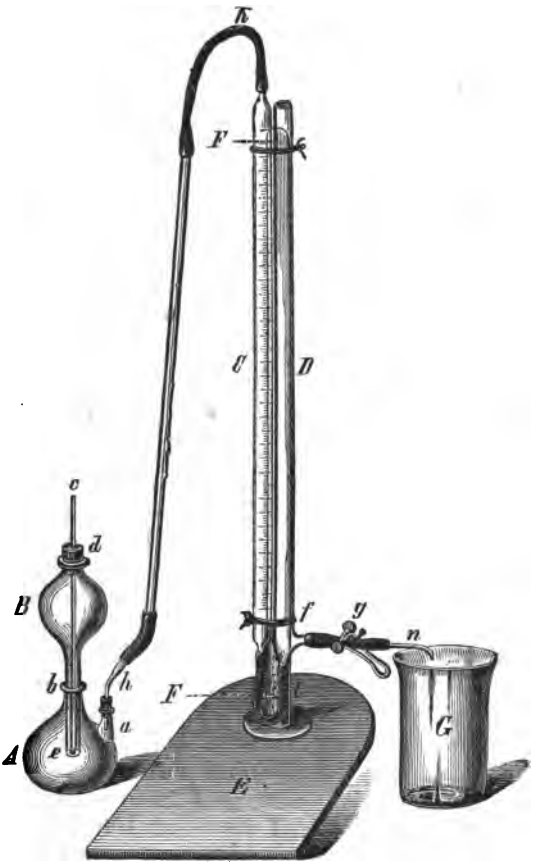


Fig. 3.

seitigen, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisiren und auf ca. 10 CC. einengen. Letztere werden dann in die Flasche *A* des von Schulze empfohlenen gasvolumetrischen Apparates (Fig. 3) ge-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 (1868) p. 392.
[2]) Landw. Versuchsstationen B. 12 (1869) p. 164.

bracht[1]), mit einer gewogenen Menge von Aluminpulver versetzt und die Salpetersäure aus dem nach Einwirkung von reiner Natronlauge beobachteten Wasserstoffdeficit berechnet.

Die Natronlauge wird in einer genau abgemessenen Menge in den birnförmigen Aufsatz *B* gefüllt. Letzterer ist so eingerichtet, dass er durch den gut eingeschliffenen Glasstab *c* bei *e* verschlossen werden kann und dass erst dann die Natronlauge in *A* gelangt, wenn der Glasstab etwas gehoben wird. Man lässt die Natronlauge langsam in kleinen Portionen einfliessen, so dass der Versuch 2—3 Stunden andauert. In dem Masse, als durch Einwirkung des Alkali auf Aluminium Wasserstoff entwickelt wird, verdrängt dieser das Wasser der genau calibrirten Messröhre *C*, welche durch ein Kautschoukrohr mit einer zweiten, gleich langen Röhre *D* verbunden ist und welche ebenso wie letztere mit Wasser derart gefüllt ist, dass dieses in beiden Röhren gleich hoch und in *C* bis zum Theilstrich *O* der Graduirung reicht. Durch Oeffnen des Quetschhahnes bei *g* lässt man während der Wasserstoffentwickelung von Zeit zu Zeit Wasser ablaufen, so dass die Flüssigkeit in beiden Röhren gleich hoch steht. Letzteres muss namentlich zu Ende des Versuches, bevor der Wasserstand in *C* notirt und das entwickelte Wasserstoffquantum berechnet wird, erfolgen. Von dem Gasquantum, welches man in *C* findet, ist das Volum der Natronlösung, welche von *B* in *A* abgelassen wurde, zu subtrahiren, aus dem Rest unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand die Wasserstoffmenge, aus dieser mit Hülfe eines voraufgesandten Versuches mit Alumin und Natronlauge allein die Salpetersäure zu berechnen, wobei zu bemerken, dass einem Atom Salpeter oder Salpetersäurehydrat ein Deficit von 8 Atomen Wasserstoff entspricht.

§ 100. Die Methode von Wulfert stellt eine von Fr. Schulze ersonnene Modification des Verfahrens von Schloessing dar. 0,5—1 g des Pflanzenpulvers wird mit Wasser unter Zusatz von etwas Kalkmilch ausgekocht, filtrirt, nachgewaschen, Filtrat und Waschwasser auf ca. 30—40 CC. verdunstet. Nach nochmaliger Filtration wird die Flüssigkeit durch Chlorwasserstoff gesättigt, in einen Kolben *A* (Fig. 4) gebracht, welcher nach oben stark verengt und hier durch eine Kautschoukröhre mit einem gebogenen Glasrohr *a* verbunden ist. An dem längeren Schenkel desselben befindet sich ein zweites Kautschoukrohr, welches mit einem Quetschhahn bei *b* geschlossen werden kann und ein längeres nach unten hackenförmig gebogenes Glasrohr *c*. Bei geöffnetem Quetschhahn lässt man dann den Kolbeninhalt so lange kochen, bis mindestens $^3/_4$ des Wassers verdunstet sind und zwar so, dass durch den Wasserdampf alle atm. Luft im Kolben und den Röhren verdrängt wird. Man taucht nun das Ende des zweiten Glasrohres in ein Spitzglas, in welchem sich

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 2 p. 379 (1863) und B. 6 p. 379 (1867).

ca. 30 CC. conc. Lösung von Eisenchlorür befinden, lässt noch etwas Wasserdampf austreten, drückt den Gummischlauch bei *c* zusammen, entfernt die Lampe unter dem Kolben und lässt, sobald sich ein Vacuum hergestellt hat, durch vorsichtiges Nachlassen des Drucks auf den Kautschoukschlauch 15—20 CC. der Eisenlösung (aber keine Luft) in den Kolben treten. Wiederum schliesst man durch Zusammendrücken mit dem Finger bei *b*, füllt das Spitzglas mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und lässt von dieser 25—40 CC. nachsteigen und zwar so, dass sie (ohne dass Luft mitkommt) alles Eisenchlorür aus der Glasröhre in den Kolben spült. Nun wird über das Ende des Glasrohres ein Gummistöpsel geschoben und dasselbe in eine Quecksilberwanne unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke *B* gebracht, bei *b* der Quetschhahn aufgesetzt, der Kolben über die Lampe gebracht, und erhitzt, bis durch das entwickelte Stickoxyd

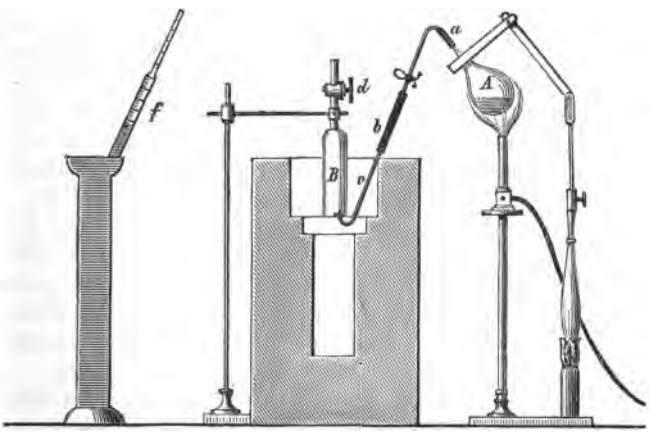


Fig. 4.

etc. der Aussendruck noch nicht vollständig überwunden wird (Quecksilber darf nicht in den Kolben gelangen, wohl aber in das Glasrohr, aus welchem der grössere Theil der Salzsäure in den Kolben gesogen werden soll). Man schiebt dann den Quetschhahn bei Seite, regulirt durch Zusammenkneifen des Kautschoukrohres *b* das Steigen des Quecksilbers in der Röhre und lässt, wenn der Aussendruck durch die Spannung im Kolben überwunden wird, die Erhitzung derart erfolgen, dass in ca. 8—10 Minuten eine Hälfte des Kolbeninhaltes abdestilliren kann. Man kann dann sicher sein, dass alles Stickoxyd nebst der abdestillirten Flüssigkeit in der Glasglocke sich befindet. Letztere hat an der Spitze einen genau schliessenden Glashahn *d*, auf welchen eine Messröhre *f* luftdicht aufgesetzt werden kann. Nach dem Erkalten der Glocke lässt man das Messrohr, mit Quecksilber gefüllt, an der Glocke befestigen, nach Oeffnen

des Hahnes durch Senken der Glocke aus dieser das Stickoxydgas in die Messröhre gelangen und bestimmt endlich das Volum des Stickoxydgases, aus dem man in bekannter Weise die Salpetersäure berechnet[1]).

§ 101. In § 96 war von der Stickstoffmenge die Rede, welche den in das Wasserextract übergegangenen Substanzen entspricht. Vergleichen wir diese mit der Menge des Stickstoffs, welche in Albuminsubstanzen, Alkaloiden, Ammoniak, Nitraten des Wasserauszuges angetroffen wird, und bleibt auch nun noch ein Rest an Stickstoff ungedeckt, so können wir wohl annehmen, dass dieser Eiweisssubstanzen, welche nach § 93 und 94 nicht gefällt werden, desgl. gewissen amidischen Säuren, wie Sclerotinsäure, Cathartinsäure etc. zukommt. (Ueber letztere siehe § 242.)

Untersuchung auf Inulin.

§ 102. Schon in § 75 war davon die Rede, dass man die Hauptmenge dieses Kohlehydrates in getrockneten Droguen in unlöslicher Modification antrifft (in frischen Pflanzentheilen ist das Inulin stets im Zellsafte gelöst). Man kann demnach getrocknete Droguen zunächst mit kaltem Wasser nach §§ 71 und 92 extrahiren und dann den Rückstand einer nicht zu kurzen Behandlung mit Wasser bei 55—60° (nicht höher) unterwerfen. Bei dieser Temperatur muss sich das Inulin in Wasser lösen. Aus einer bekannten Menge des Auszuges lässt es sich dann wieder durch Zusatz von 3 Raumth. Alkohol soweit ausfällen, dass man unter Zurechnung von 0,1 g Inulin für je 100 CC. der Wasser-Alkoholmischung (nicht des Waschspiritus) eine ziemlich genaue Bestimmung desselben erreichen kann[2]).

Inulin fällt nicht schleimig oder käsig, sondern pulverig; dass et in Wasserlösung linksdrehend ist und beim Erhitzen mit verd. Säuren leicht linksdrehenden Fruchtzucker giebt, habe ich schon früher bemerkt. Will man die Menge des Inulins ermitteln, so ist es zweckmässig, dies nach Ueberführung in Fruchtzucker durch Titriren mit alkal. Kupferlösung auszuführen, natürlich unter Hinzurechnen der oben erwähnten Correctur.

Die Extraction des Untersuchungsobjectes bei 55—60° würde ich übrigens nur dann vornehmen, wenn durch eine Vorprobe die Gegenwart von Inulin wahrscheinlich gemacht worden.

Bei mikroskopischer Untersuchung getrockneter Droguen findet man das Inulin meistens in Klümpchen innerhalb

[1]) Ueber Salpetersäurebestimmung in Culturpflanzen siehe ferner Schloessing im Journ. f. pract. Chem. B. 52 p. 142, Frühling und Grouven in den Landwirthsch. Versuchsstat. B. 9 p. 9 u. p. 150 (1867), desgl. Reichardt in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 24 (1870).

[2]) Vergl. meine Material. zu einer Monographie des Inulins. St. Petersburg 1870. Schmitzdorff.

der parenchymatischen Zellen. In frischen Pflanzentheilen kann man es sehr deutlich nachweisen, wenn man diese in starkem Weingeist einige Tage liegen lässt. Unter diesen Umständen bilden sich die so sehr charakteristischen, oft deutlich ähnlich dem Strahlkies etc. geschichteten Sphärokrystallisationen des Inulins, welche sich nicht imbibitionsfähig, mit Alkalien und Säuren nicht quellend, sondern abschmelzend erweisen.

Auch das Inuloid, welches mitunter im Frühjahre an Stelle des Inulins in Synantherenrhizomen etc. vorkommen soll, kann unter ähnlichen Verhältnissen solche Sphärokrystalle bilden, desgl. ein nicht näher untersuchter Bestandtheil der Acetabularia mediterranea und das Marattin. (Vergl. § 81.)

Das Inuloid[1]) soll sich vom Inulin vorzugsweise durch etwas grössere Löslichkeit in Wasser unterscheiden.

VI.

Untersuchung der in verdünnter Natronlauge löslichen Pflanzenbestandtheile: Metarabinsäure, Eiweisssubstanzen, Phlobaphene etc.

§ 103. Das bei der Extraction mit Wasser ungelöst Gebliebene (§ 71) wird noch feucht wieder in Wasser suspendirt, welchem man eine genau bekannte Menge — 1—2 promille — Natronhydrat[2]) zugesetzt hat und zwar am besten wiederum so, dass 10 CC. der Flüssigkeit 1 g des ursprünglich in Arbeit genommenen Pulvers entsprechen. Unter Umschütteln wird 24 Stunden macerirt und dann ein bekannter Theil der Flüssigkeit abfiltrirt (ca. 20—50 CC.), den man sogleich mit Essigsäure sättigt, mit 3 Raumth. Weingeist von 90% mengt und 24 Stunden kalt stellt. Der in dieser Zeit ausgeschiedene Niederschlag wird auf vorher tarirtem Filter abfiltrirt, mit Weingeist von 75 % ausgewaschen, getrocknet, gewogen, zuletzt verbrannt, um seine Asche in Abrechnung bringen zu können. In diesem Niederschlage liegt uns in der Regel ein Gemenge von einer Schleimsubstanz (Pectinsubstanz) mit eiweissartigen Verbindungen vor, von denen erstere in der Regel mit der Metarabinsäure Scheibler's übereinstimmt. (§ 195.)

§ 104. Hat man Ursache, anzunehmen, dass die Beimengung eiweissartiger Stoffe keine geringe sei, — eine Stickstoffuntersuchung nach der Methode von Lassaigne giebt darüber Aufschluss — so sind diese in Abrechnung zu bringen. Man fällt zu diesem Zwecke aus einer zweiten Portion des Objectes genau nach § 103 den Niederschlag, trocknet denselben, unterwirft ihn der Stickstoffanalyse, und berechnet durch Multiplication mit dem Eiweissfactor (§ 224) die Menge eiweissartiger Substanzen, welche von dem Nieder-

[1]) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 156 p. 190 (1870).
[2]) Nicht mehr, weil sonst Amylon angegriffen würde.

schlage von § 103 abgerechnet werden müssen. (Siehe §§ 226 ff., 236—238.)

§ 105. Diese letztbezeichnete Menge eiweissartiger Substanzen darf man aber in die summarische Zusammenstellung der Analysenergebnisse nur dann aufnehmen, wenn das Gewicht derselben der Eiweissmenge entspricht, welche aus dem Stickstoffgehalte nach § 96 in dem mit Wasser erschöpften Rückstande des Objectes ermittelt wurde. Ergiebt dieser eine kleinere Menge von Eiweisssubstanzen, so muss diese als die richtigere angesehen werden. Die Erklärung für diese Behauptung ergiebt sich aus der in § 92 ff. bezeichneten Thatsache, dass die nach § 102 behandelte Substanz, bevor sie mit Wasser ausgezogen war, schon mit Aether und Alkohol in Berührung gewesen, dass demnach in das Wasserextract nicht so viel Eiweisssubstanzen übergehen konnten, als bei der Extraction in § 92. Da nun letztere zur Bestimmung der löslichen Eiweisssubstanzen als Material diente, müssen wir hier auch bei Ermittelung der unlöslichen Eiweisssubstanzen ihren Rückstand zu Grunde legen.

Ich will übrigens bemerken, dass man oft nicht mit einer Extraction durch verd. Natronlauge alle hier zu berücksichtigenden Substanzen in Lösung bringt und dass man deshalb gut thut, noch eine zweite und dritte Behandlung mit der Flüssigkeit folgen zu lassen.

§ 106. Es bleibt aber noch zu fragen, ob denn überhaupt es zulässig ist, anzunehmen, dass alle in Wasser unlöslichen eiweissartigen Substanzen bei Behandlung mit der in § 102 erwähnten Natronlauge in Lösung gehen. Ich kann hierauf nur antworten, dass bei einer grösseren Anzahl von Versuchen, welche die Herren Stackmann, Koroll und Cramer-Dolmatoff[1]) auf meine Veranlassung ausgeführt haben und von denen noch weiter gesprochen werden soll, regelmässig controlirt wurde, ob nach Behandlung von Pflanzengeweben mit Wasser, Alkohol und Natronlauge noch Stickstoff im Rückstande zurückbleibe und dass häufig höchstens nur bei sehr suberinreichen Substanzen ein kleiner Rest bleibt. Man hat übrigens ja die Möglichkeit, sich durch die Lassaigne'sche Probe zu überzeugen, ob der mit Natron behandelte Rückstand noch Stickstoff enthält, und kann in den Fällen, wo dem so wäre auch, nach der Natronextraction den Stickstoffgehalt im Rückstande bestimmen, um das so gefundene Quantum als „in verd. Natronlauge unlösliche Stickstoffsubstanzen“ in Ansatz zu bringen. Dass die Menge derselben in einzelnen Fällen sehr gross sein kann, beweist die Untersuchung livländischer Moose, welche Treffner in meinem Laboratorium ausgeführt hat[2]). In jedem Falle hat man Grund, sobald die

[1]) Siehe die später zu erwähnenden Arbeiten.
[2]) Dissert. Dorpat 1881.

qualitative Stickstoffbestimmung des mit Natronlauge erschöpften Rückstandes ein positives Resultat ergeben hatte, auch eine quantitative Bestimmung auszuführen. (Vergl. §§ 232 u. 238.)

§ 107. Das Filtrat vom Niederschlage von § 103 nebst Waschspiritus wird zur Trockne verdunstet und, nach Erlangung constanten Gewichtes, von diesem die Menge von Natriumacetat in Abrechnung gebracht, welche in dieser Flüssigkeit vorhanden sein müsste. (Siehe § 237.) Der Rest, welcher bei dieser Rechnung bleibt, entspricht der Summe von in Natron löslichen Substanzen, welche nach Einwirkung von Essigsäure und Alkohol nicht mehr gefällt werden. Man kann diesen Rückstand mit einigen CC. Wasser behandeln; löst er sich dabei klar, so ist die Abwesenheit von in Alkohol löslichen phlobaphenartigen Substanzen anzunehmen. Mitunter wird dann die organische Substanz welche beim Natriumacetat im Trockenrückstande befindlich war, ein Zersetzungsproduct der Metarabinsäure oder ihr verwandter Schleimsubstanzen sein. Man beobachtet bei letzteren ja nicht nur in den in § 195 angegebenen Fällen, sondern auch bei Einwirkung von Natron Veränderungen, deren Producte durch Alkohol nicht fällbar sind. Häufiger aber noch wird diese nicht wieder fällbare Substanz den Eiweisskörpern angehören. (Siehe hierüber § 236.)

§ 108. Sollte sich bei Einwirkung von Wasser auf den Verdunstungsrückstand eine braune unlösliche Masse zeigen, so würde sie von phlobaphenartigen Körpern herrühren (s. auch § 48), die man auf tarirtem Filter sammelt, auswäscht, trocknet, wägt und von dem Gewichte des Verdunstungsrückstandes von § 106 abzieht, bevor man die ersterwähnten Derivate des Schleimes, Caseïns etc. in Rechnung stellt. (S. auch § 246.)

Auch die von Stahlschmidt[1]) in Polyporusarten aufgefundene Polyporsäure, welche in Wasser, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig unlöslich, in warmem Chloroform, Alkohol und Amylalkohol schwerlöslich ist, aber von ammoniakhaltigem Wasser aufgenommen wird (violette Lösung), ist hier zu nennen. Sie wird durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung niedergeschlagen, krystallisirt in rhomb. Tafeln, schmilzt bei ca. 300°.

Ich bin der Ueberzeugung, dass ein Theil der in älteren Pflanzenanalysen erwähnten Humussubstanzen in der That Phlobaphene und deren Zersetzungsproducte waren. In den meisten Pflanzentheilen wird man, wenn diese nicht bereits durch Fäulniss etc. verdorben, Humus nicht antreffen. Höchstens nur einige Rinden mit sehr dicker Borke und verholzte Pilze werden vielleicht Substanzen ergeben, bei denen man an Uebereinstimmung mit dem Humus denken könnte. Diese werden allerdings ein ähnliches Verhalten

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 187 p. 177 (1877).

gegen Lösungsmittel zeigen wie die Phlobaphene, wir werden zu ihrer Charakteristik aber wohl den Umstand benutzen können, dass die meisten sog. Humuskörper neben dem Kohlenstoff Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, wie diese im Wasser vorkommen, enthalten und dass Humus unter Einfluss schmelzenden Kalis nicht die in § 42 erwähnten Zersetzungsproducte liefert.

VII.

Untersuchung der in verdünnter Salzsäure löslichen Bestandtheile: Amylon, Parabin, Calciumoxalat etc.

§ 109. Auch der unlösliche Rückstand des in § 103 beschriebenen Extractionsversuches wird, nachdem er mit Wasser ausgewaschen worden (was am besten durch Decantiren oder in der in § 71 angegebenen Weise ausgeführt wird), wieder in Wasser suspendirt, welchem man 1% Salzsäure zugesetzt hat, und auch hier ist es zweckmässig, das schon früher angegebene Verhältniss zwischen fester Substanz und Flüssigkeit zu beobachten. Die weitere Fortsetzung des Versuches ist wesentlich davon abhängig, ob Stärkemehl, welches sich natürlich durch mikroskopische Untersuchung — Nachweisung der Stärkemehlkörner, die sich mit Jodwasser bläuen müssen etc. — erkennen lässt[1]), anwesend ist, weiter, ob statt seiner oder neben ihm noch pararabinartige Körper im Objecte der Analyse vorhanden sind oder nicht.

§ 110. Nehmen wir zunächst einmal den einfacheren Fall an, dass beide nicht anwesend sind, so würde die Behandlung mit verd. Salzsäure namentlich den Zweck haben, Calciumoxalat zu extrahiren. Man würde, um dies zu erreichen, 24 Stunden mit der Salzsäure bei ca. 30° digeriren, filtriren und einen bekannten Antheil des Filtrates (ca. 25—50 CC.) entweder mit Ammoniak neutralisiren oder mit einer bekannten Quantität von Natriumacetat mischen. Letztere muss hinreichen, die Salzsäure in Chlornatrium umzuwandeln. Das sich abscheidende, in Essigsäure unlösliche Calciumoxalat lässt man sich zu Boden setzen, erst wenn die Flüssigkeit völlig klar geworden, entferne man dieselbe und bringe den Niederschlag auf ein möglichst feinporiges Filter. Nach dem

[1]) Nur wenn Stärkemehl in Gemeinschaft mit grossen Mengen Schleim vorhanden ist, wird dieses beim directen Betupfen von Pflanzenschnitten mit Jodwasser nicht gebläuet. Man muss in diesem Falle den Schleim durch Maceration mit sehr verdünnter (1 promille) Natronlauge in Lösung bringen. Concentrirtere Natronlauge nimmt auch Stärkemehl auf und darf deshalb nicht angewendet werden. Will man den hier vorliegenden Rückstand der Extraction von § 103 auf Amylum untersuchen, so ist eine solche Behandlung mit Alkali nicht mehr nöthig. Ueber Eintheilung der Stärke nach den Formen der Körnchen siehe Nägeli's „Monographie der Stärkekörner" Basel 1858 und Vogl in der Zeitschr. des österr. Apoth.-Ver. Jg. 1866 p. 290 und p. 310.

Auswaschen wird getrocknet und das Oxalat entweder durch schwaches Glühen in Carbonat oder durch starkes Glühen in Aetzkalk umgewandelt und aus einer dieser Verbindungen der Gehalt an Oxalat berechnet. Das Filtrat und Waschwasser vom Oxalatniederschlage kann man zur Trockne bringen und den Rückstand wägen. Da man weiss, wie viel Chlornatrium und unzersetztes Natriumacetat in demselben sein müssen, so hat man hier eine Controle dafür, ob neben dem Calciumoxalate noch andere Substanzen — Eiweisskörper § 233 ff. — durch Salzsäure dem Untersuchungsobjecte entzogen worden sind.

Statt der Bestimmung in Form von Calciumcarbonat oder Aetzkalk kann man auch derart verfahren, dass man den ausgewaschenen Oxalatniederschlag wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser löst und durch Titriren mit Kaliumhypermanganat die Menge der Oxalsäure ermittelt. (Vergl. auch §§ 81 und 219.)

Das Calciumoxalat findet sich in den Pflanzen wohl immer krystallinisch abgelagert und seine Gegenwart kann demnach durch mikroskopische Untersuchung bestätigt werden. Die Krystalle müssen in Wasser, Alkohol, Aether unlöslich, in salzsäurehaltigem Wasser löslich sein.

Durch das Mikroskop hat man sich auch davon zu überzeugen, ob die in § 109 vorgeschriebene Behandlung alles Oxalat in Lösung brachte oder ob erstere wiederholt werden muss.

§ 111. Wäre neben dem Calciumoxalate noch Pararabin, aber kein Stärkemehl vorhanden, so wird gleichfalls mit der Salzsäure 24 Stunden macerirt, dann aber schnell einmal unter Rückflusskühlung aufgekocht. Auch hier wird ein bestimmter Bruchtheil der Flüssigkeit und zwar heiss filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und dann mit 2—3 Raumtheilen Weingeist von 90 % gemengt. Der hier entstehende Niederschlag enthält neben Calciumoxalat Pararabin, er wird auf zuvor gewogenem Filter abfiltrirt und mit Weingeist von 60—70 % ausgewaschen, getrocknet und gewogen, später eingeäschert. In der Asche ermittele man sodann den Calciumgehalt und rechne diesen auf Calciumoxalat über. Durch Subtraction des letzteren von dem Gewichte des Niederschlages berechne man endlich die Menge des Pararabins.

Auch hier kann das Filtrat vom Pararabinniederschlage eingedampft, sein Rückstand gewogen und wie in § 107 zur Controle dafür benutzt werden, ob noch andere Substanzen in den Salzsäureauszug übergingen. Unter diesen beachte man wieder eiweissartige Substanzen, von denen ein Theil wohl auch schon dem Pararabin beigemengt sein könnte und im Niederschlage desselben durch Stickstoffanalyse ermittelt würde. (Conf. auch § 233.)

§ 112. Wäre einmal kein Calciumoxalat, sondern nur Pararabin[1]) zugegen, so bliebe die Untersuchung ziemlich dieselbe wie in § 111 angegeben worden, nur fiele natürlich die Ermittelung des Calciumoxydes resp. Oxalates fort. Pararabin quillt nach Alkoholfällung in Wasser auf, löst sich in demselben aber erst nach Zusatz von Säuren. Durch Alkalien wird es gefällt, mit verd. Schwefelsäure giebt es keine Arabinose.

§ 113. Ist Calciumoxalat neben Stärkemehl aber bei Abwesenheit von Pararabin zu ermitteln, so muss das Untersuchungsobject mit 1 % Salzsäure ca. 4 Stunden lang unter Rückflusskühlung gekocht (nicht nur im Wasserbade digerirt) werden. Man tarirt vor dem Begin des Erhitzens die Kochflasche und überzeugt sich nach Beendigung der Saccharification davon, ob Wasser durch Verdunstung verloren ging, welches letztere dann ersetzt wird. Man filtrirt sodann, unterwirft auch hier eine bestimmte Menge des Filtrates der in § 110 beschriebenen Ermittelung des Calciumoxalates und titrirt in einem anderen Theile mit Fehling'scher Solution die entstandene Glycose, aus welcher man in bekannter Weise das Stärkemehl berechnet. (§ 83.)

Die Modificationen dieses Versuches, welche eintreten müssen, im Falle kein Calciumoxalat, sondern nur Stärkemehl vorhanden wäre, ergeben sich von selbst.

§ 114. Hatte ich Calciumoxalat, pararabinartige Körper und Amylon in ein und demselben Untersuchungsobjecte zu bestimmen, so verfuhr ich so, dass ich zunächst auf je 1 g der nach § 109 in Arbeit genommenen Substanz 10 CC. reines Wasser brachte und mit diesem einmal aufkochte. Die Flüssigkeit liess ich wieder auf 40—50° abkühlen und brachte nun ein oder einige Centigramm recht wirksamer Diastase hinzu, die ich bei der angegebenen Temperatur bis zur Verflüssigung des Stärkekleisters wirken liess. Dann wurde filtrirt und mit dem wieder ausgewaschenen Rückstande des Objectes nach § 111 verfahren. Von der abfiltrirten Flüssigkeit, in welcher die unter Einfluss von Diastase entstandenen Zersetzungsproducte des Amylons sich befinden, misst man einen bestimmten Antheil ab, versetzt mit Chlorwasserstoff und kocht unter Rückflusskühlung wie in § 113, um dann die Glycosetitrirung vorzunehmen und aus dem Resultate derselben das Stärkemehl zu berechnen.

§ 115. Soll ein Pflanzentheil, welcher nicht zuvor mit den verschiedenen Lösungsmitteln behandelt wurde, direct auf Stärkemehl untersucht werden, so kann man, namentlich in Fällen, wo das Object reich an Schleim, Metarabinsäure, Pararabin, Glycosiden etc. ist, eine Methode benutzen, durch welche diese Beimengungen

---

[1]) Vergl. Reichardt in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 8 p. 807 (1875).

unschädlich gemacht werden und welche ich im Jahre 1861 veröffentlicht habe[1]).

Der gepulverte Pflanzentheil wird mit ca. 30 Th. einer Lösung von 4 Th. Kalihydrat in 100 Th. Alkohol in einen Autoclaven gebracht und 1—2 Tage bei 100° erwärmt. Dann wird filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen, so lange dieser noch alkalisch reagirend abläuft, darauf wird der Filterinhalt auch mit Wasser erschöpft, am besten, nachdem er wieder in ein Becherglas zurückgebracht worden, endlich wird das in kaltem Wasser Unlösliche mit dem salzsäurehaltigen Wasser wie in § 113 gekocht und weiter untersucht. Durch die Behandlung mit alkoholischer Kalilauge werden die fremden Substanzen, welche die Stärkemehlbestimmung ungenau machen, theils in Lösung gebracht, theils soweit verändert, dass sie sich in Wasser lösen, während Stärkemehl von derselben nicht afficirt wird. (Siehe weiter § 243.)

VIII.

Ermittelung des Lignins und verwandter Stoffe, sowie des Zellstoffs.

§ 116. Den Antheil des Pulvers, welcher nach Behandlung mit den einzelnen Lösungsmitteln ungelöst geblieben und welchen man nach der in § 109 beschriebenen Procedur wieder mit Wasser ausgewaschen hat, trocknet man und wägt ihn. Nachdem er dann wieder möglichst fein gepulvert worden, bringt man ihn in frisch bereitetes Chlorwasser (auf 1 g ca. 100 CC.), mit welchem man so lange macerirt, bis die Masse blassgelblich geworden ist. Sollte dies nach 2—3 Tagen nicht zu erreichen sein, so muss das Chlorwasser entfernt und durch eine neue ebenso grosse Menge ersetzt, es muss diese Behandlung auch wohl noch ein drittes Mal vorgenommen werden. Endlich wird auf tarirtem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, dann das Auswaschen mit einer sehr verdünnten Kalilauge (3 pro mille) so lange diese noch braun gefärbt wird, und zuletzt wieder mit reinem Wasser fortgesetzt, zuletzt der Filterinhalt getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem vorhandenen Lignin, sog. incrustirenden Substanzen, dem grösseren Theile des Suberins und der Cuti-

---

[1]) Journ. f. Landwirthsch. Mai 1862 und Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1 p. 41. Ueber die Bestimmung der Stärke als Traubenzucker, nach der Einwirkung von verd. Schwefelsäure siehe Musculus, Chem. Ctrbl. Jg. 1860 p. 602 und Philipp, Zeitschr. f. Chem. N. F. B. 3 (1867) p. 400. Dass bei der Inversion besser Salzsäure angewandt wird (1% vom Gewichte der Flüssigkeit) hat Sachsse gezeigt Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 231 (1878). Sachsse fand auch, ebenso wie Nägeli, dass die Analysen des Stärkemehles besser auf eine Formel des letzteren $= 6\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$ passen, als auf die gewöhnlich angenommene $= C^6H^{10}O^5$.

cularsubstanzen. (Vergl. weiter in § 247.) Anstatt des Chlorwassers hat man zu diesem Zwecke auch Bromlösung empfohlen, die aber doch nicht so energisch wie das Chlorwasser zu wirken scheint. Für die mikrochemische Analyse will ich bemerken, dass die verholzten Gewebe leicht aus wässrigen Lösungen Fuchsin absorbiren und dasselbe dann recht fest halten, so dass sie auch nach Einwirkung von Glycerin tiefroth gefärbt bleiben, während die unverholzten Gewebtheile den Farbstoff wieder abgeben. Nach Russow[1]) nimmt man die Tinction am besten in der Weise vor, dass man auf dem Objectgläschen mit verdünnter wässriger Fuchsinlösung benetzt, dann mit dem Deckgläschen bedeckt, endlich von der Seite einen Tropfen Glycerin hinzutreten und ca. 24 Stunden wirken lässt. Styler[2]) legt zunächst in schwache Chlorkalklösung (1 : 60), dann eine Stunde lang in eine Lösung von Natriumhyposulfit (1 : 32), wäscht sodann mehrmals aus, legt kurze Zeit in Weingeist und endlich in alkoholische Lösung von essigsaurem Rosanilin (1 : 960), deren Ueberschuss durch Alkohol entfernt wird. Auch Anilinblau (0,0325 g in 3,88 g Wasser, 0,5 g Salpetersäure und so viel Alkohol, dass 48 g Flüssigkeit entstehen) soll eine gute blaue Färbung des Holzgewebes hervorrufen.

Eine qualitative Reaction auf Holzsubstanz hat auch Wiesner beschrieben[3]). Die verholzten Gewebe nehmen nach Benetzen mit einer halbprocentigen Lösung von Phloroglucin, falls die betreffende Stelle mit Salzsäure behandelt wird, eine rothe bis violette Färbung an.

§ 117. Was nach § 116 zurückblieb und gewogen wurde, stellte in Gemenge von Zellstoff, Substanz der Mittellamelle, Resten der Cuticularsubstanzen etc. und geringen Mengen von Aschensubstanzen (eventuell Sand) dar. Um auch diesen Rückstand noch möglichst zu zerlegen, nimmt man ihn vom Filter, welches man für den nächsten Versuch aufhebt, bringt ihn, fein gepulvert, in Salpetersäure von 1,16—1,18 spec. Gew., mengt 1—2 g Kaliumchlorat hinzu und macerirt unter zeitweisem Umschütteln, bis die Masse fast weiss erscheint. Ist dies nach einigen Tagen nicht erreicht, so kann man das Gefäss 1—2 Stunden lang auf ca. 40° erwärmen (nicht höher) und später wieder kalt stellen. Erreicht man auch so seinen Zweck noch nicht, so verstärke man durch Zusatz von Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. die Flüssigkeit etwas, aber nicht über die Concentration von 1,2 spec. Gew. Nachdem die Säure genügend eingewirkt hat, wird mit kaltem Wasser soweit verdünnt, dass filtrirt werden kann und die Filtration auf dem Filter von § 116 so vorgenommen, dass so lange wie möglich der Niederschlag im Becherglase bleibt, also nur die

[1]) Sitz.-Ber. d. Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1880 p. 419.
[2]) Pharm. Journ. and Trans. Vol. 6 p. 741 (1876).
[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 511 (1878).

abgestandene Flüssigkeit auf das Filter gebracht wird. Nachdem alle Säure ausgewaschen worden, wird mit ammoniakhaltigem Wasser (1 : 50) behandelt, solange dieses sich bräunlich färbt, schliesslich mit Alkohol und — falls dieser noch etwas aufnehmen sollte — auch mit Aether ausgewaschen. Der Rückstand wird getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht in den meisten Fällen der Substanz der Mittellamelle und einigen dem Zellstoff nahestehenden[1]), aber weniger Widerstand leistenden Kohlehydraten (Hydrocellulosen) etc. (Vergl. §§ 245 und 246). Auf dem Filter haben wir Zellstoff plus etwas Aschensubstanzen (Kieselsäure, eventuell Sand etc.) die man durch Verbrennen ermittelt und vom Zellstoff in Abrechnung bringt. (Siehe weiter in § 248.)

Rückblick.

§ 118. Bei Bearbeitung des vorstehenden Ganges der Analyse hatte ich die Absicht, zu zeigen, wie mit Aufwand von ca. 30—50 g einer zu untersuchenden Substanz ein Einblick in die Zusammensetzung derselben erlangt werden könne, derart, dass wenigstens die An- oder Abwesenheit der wichtigeren Pflanzenbestandtheile erkannt werde. Ich hatte ferner die Absicht, zu zeigen, dass sich mit den bezeichneten Mengen des Objectes nicht nur ermitteln lasse, welche wichtigeren Bestandtheile derselben anwesend sind, sondern auch in welchen Mengen sie vorkommen. Es handelte sich gewissermassen für mich um eine Verbindung der qualitativen und quantitativen Analyse. Eine Berechtigung hiezu haben wir in der Thatsache, dass eine grössere Anzahl von Bestandtheilen in der Mehrzahl der Pflanzen vorkommen.

Wie man im Falle, dass es sich um Substanzen handelt, welche nur einzelnen Pflanzen oder doch kleineren Gruppen des Pflanzenreiches zukommen, zu verfahren hat, ist gleichfalls schon in soweit angegeben worden, als Mittel und Wege bezeichnet wurden, die uns auf solche Pflanzenbestandtheile aufmerksam machen. Dass wir hier nur eine Anleitung haben, deren weitere Verwerthung und Durchbildung für jeden einzelnen Fall dem Experimentator überlassen bleiben muss, ist klar. Für einzelne der in einer oder wenigen Pflanzen vorkommenden Bestandtheile, namentlich solche, welche von grösserer praktischer Wichtigkeit für Medicin, Landwirthschaft etc. sind, sind gleichfalls schon Methoden der quantitativen Bestimmung empfohlen worden, für andere soll dies in der zweiten Abtheilung dieses Buches geschehen.

§ 119. Dass manche der hier aufgestellten Methoden der qualitativen und quantitativen Bestimmung nicht den Grad der

[1]) Vergl. Stackmann a. a. O., Koroll a. a. O. und König in den Landw. Vers.-Stat. B. 16 p. 415.

Genauigkeit besitzen, den wir bei der Analyse einiger mineralischer Substanzen erlangen können, musste zugegeben werden. Aus dem Grunde kann ich namentlich Anfängern, welche nicht selten die Gewohnheit haben, ihre Analysen bis in die vierte und gar fünfte Decimale zu berechnen, nur rathen, davon abzustehen. Solche Berechnungen verleiten nicht selten den wenig Bewanderten dazu, den einzelnen Bestimmungen eine Wichtigkeit beizulegen welche ihnen nicht zukommt. Ich halte es in der Regel für vollauf genügend, die Analysen nur bis in die zweite Decimale zu berechnen.

Denen aber, welche die Frage aufwerfen, wozu Analysen nützen, deren Genauigkeit ich soeben selbst bestritten, glaube ich entgegen halten zu können, dass häufig, wenn eine Analyse mit einem Pflanzentheile, z. B. Mutterkorn, ausgeführt wird, dieselbe nicht so sehr den Zweck hat, die genaue Zusammensetzung gerade des vorliegenden Objectes, d. h. des in dem und dem Jahre auf einem bestimmten Felde, in einer bestimmten Roggenähre gewachsenen Pilzes erkennen zu lehren, sondern dass uns das Object bei der Analyse nur als Repräsentant des Mutterkornes selbst gilt und dass uns demnach die Analyse nur die ohngefähre Zusammensetzung des Mutterkornes überhaupt finden lassen soll. Dass in verschiedenen Jahren in verschiedenen Gegenden etc. Mutterkorn in Bezug auf die Mengenverhältnisse seiner Bestandtheile gewisse Schwankungen zeigt, muss hier besonders in Erinnerung gebracht werden.

Handelt es sich in der That nicht hierum, sondern um genauere Vergleiche etwa auf verschiedenen Feldern gesammelten Materiales, so muss berücksichtigt werden, dass es sich hier in der Regel nur um einzelne praktisch verwerthbare Bestandtheile handelt, für die nicht selten auch eine genauere Bestimmung erlangt werden kann. Hier sind wir schon deshalb in den meisten Fällen dazu im Stande, weil wir das erforderliche Untersuchungsverfahren weiter ausbilden und die Fehlergrösse resp. die anzubringenden Correcturen feststellen, auch weiter mit ein und demselben Material mehrere Versuche ausführen können, aus denen sich Mittelwerthe berechnen lassen.

Specialmethoden zur Bestimmung einzelner Pflanzenbestandtheile, Notizen und Ergänzungen zu den früher besprochenen Versuchen.

Fette und deren Bestandtheile, Cholesterin, Filicin etc.

§ 120. Zur Bestimmung von Fetten hatte ich aus den in § 8 angegebenen Gründen bereits 1862[1]) Benzin empfohlen. Petroläther, den ich später zu demselben Zweck einführte, hat vor ersterem den Vortheil grösserer Flüchtigkeit und geringeren Lösungsvermögens für Harze. (Vergl. übrigens § 36.) Auch Hoffmann hat später die Benutzung des Benzins zur Fettextraction befürwortet und ersterem den Vorzug vor dem Aether und Schwefelkohlenstoff gegeben[2]). Ueber sonstige Methoden der quantitativen Fettbestimmung schrieb Münch[3]). Apparate, welche bei solchen Untersuchungen in Anwendung kommen können und welche z. Th. den Zweck haben, das Object mit Anwendung kleiner Mengen des Extractionsmittels zu erschöpfen, indem man dasselbe von dem Auszuge abdestillirt und mehrmals in das Extractionsgefäss zurückführt, beschrieben Storch[4]), Wagner[5]), Simon[6]), Tollens[7]), Schulze[8]), Tschaplowitz[9]), Medicus[10]), Siewert[11]), Hirschsohn[12]), Keyser[13]) u. A.

---

[1]) Pharm. Zeitschr. für Russl. Jg. 1 p. 44. Anm. Zeitschr. f. anal. Chem. B. 1 p. 490.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 6 p. 368 (1867).
[3]) N. Jahrb. f. Pharm. B. 25 p. 8 (1866).
[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 p. 68 (1868).
[5]) ibid. B. 9 p. 354 (1870).
[6]) ibid. B. 12 p. 179 (1873).
[7]) ibid. B. 14 p. 82 (1875) und B. 17 p. 320 (1878).
[8]) ibid. B. 17 p. 174 (1878).
[9]) ibid. B. 18 p. 441 (1879).
[10]) ibid. B. 19 p. 163 (1880).
[11]) Landw. Vers.-Stat. B. 23 p. 317 (1879).
[12]) Arch. f. Pharm. 3 R. B. 7 p. 486 (1877).
[13]) Farmaz. Tidskr. Jg. 1880 Nr. 9 und Nr. 19.

Der zuletzt von Tollens construirte Apparat ist in Fig 5 dargestellt. Er besteht aus einem gewogenen Kölbchen *A* von ca. 100 CC. Inhalt, einem unten etwa 5—7 mm, oben 30 mm weiten Glasrohr *B*, welches an seinem dünnen Ende mittelst eines Korkes in *A* luftdicht befestigt ist und welches selbst bei *C* mittelst eines durchbohrten Korkes an dem Kühlapparate *D* ansitzt. In *B* ist ein 20 mm dickes Glasrohr *E* so angebracht, dass es bei *F* auf einem gebogenen Glasstabe aufliegt und dass das aus dem untern Theile des Kühlers abfliessende Extractionsmittel in dieses Rohr gelangt. *E* ist zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz bestimmt. Es wird oben und unten mit Filtrirpapier verbunden. Bei der Extraction wird die Erwärmung des Fläschchens *A* so regulirt, dass stets eine 1—2 cm hohe Schicht Aether über dem in *E* befindlichen Pulver sich befindet.

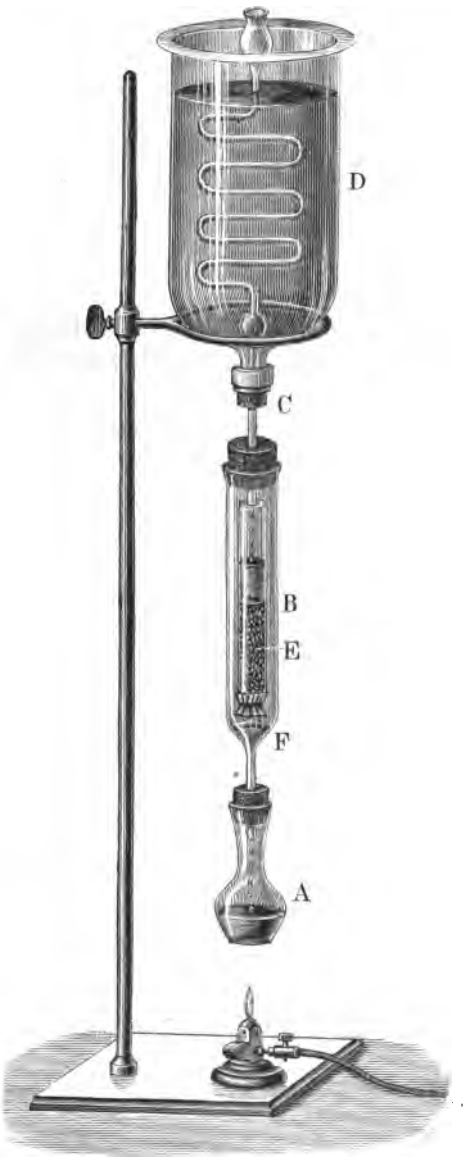


Fig. 5.

§ 121. Um die Neigung zur Verharzung eines Fettes zu untersuchen, kann man dasselbe in dünner Schicht an der Luft stehen lassen und von Tag zu Tag die Gewichtszunahme desselben controliren. Zum Vergleich führt man zu derselben Zeit, in derselben Localität und in gleichgestalteten Gefässen Versuche mit einer ebensogrossen Menge Mandel- und Leinöl aus. Man hüte sich aber, bei derartigen Versuchen Oele anzuwenden, in denen noch ein kleiner Rückhalt an Petroläther vorkommt.

§ 122. Die Elaidinprobe (§ 12) führt man so aus, dass man in einige CC. des Oeles eine Zeit lang salpetrige Säure einleitet und nun controlirt, ob und in wie viel Zeit die Erstarrung eintritt. Man kann auch in ein Reagensglas etwas Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. und einige Kupferspäne oder etwas Quecksilber bringen und über die Säure einige CC. des Fettes schichten. Sollte die entstehende Elaidinmasse nicht farblos, sondern gefärbt sein, so kann das gleichfalls zur Charakteristik des Fettes verwendet werden.

Massie[1]) hat über diesen Gegenstand Erfahrungen gesammelt. Er fand, dass bei Anwendung von 5 g Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., 10 g des fetten Oeles und 1 g metallischen Quecksilbers Folgendes beobachtet wird:

Wenn man das Fett mit der Salpetersäure allein 2 Minuten agitirt hat und dann wieder die Säure von dem Oel sich trennen lässt, so bleibt farblos oder wird nur schwach grünlich: Mandel-, Haselnuss- und Sonnenblumenöl; es färbt sich grünlich, weiss oder schwach gelbgrün oder deutlich grün: Olivenöl; röthlich wird: Erdnuss- und Mohnöl; gelb oder gelborange: Ricinus- und Sesamöl; kirschroth oder rothorange: Apricosen und weisses Senföl, Wallnuss-, Leimdotter-, Buchen-, Rapps-, Rübsammen- und Leinöl; braun oder braunroth: schwarzes Senföl, Baumwollen- und Hanföl.

Die sich absetzende Säure ist beim Olivenöl mitunter gelblich, beim Sesamöl safranfarben, beim Baumwollensamenöl hellbraun, beim Hanföl schwach röthlich oder grünlich tingirt, bei den übrigen ungefärbt.

Nach Zusatz und Gelöstwerden des Quecksilbers und nach mehrmaligem Umschütteln und darauf Absetzen zeigt sich

	nach 20—30 Minuten:	nach 1 Stunde
Mandelöl	weiss oder blassgrünlich	weiss
Haselnussöl	ebenso	ebenso
Sonnenblumenöl	citronengelb	citronengelb
Olivenöl	blassgelblich	blassgrüngelblich
Erdnussöl	blassröthlich	blassröthlich
Mohnöl	roth	roth
Ricinusöl	rosa	gelb
Sesamöl	gelborange	gelborange
Apricosenöl	roth	rosa
Weisses Senföl	gelborange	gelbröthlich
Wallnussöl	kirschroth	ebenso
Leindotteröl		rothorange
Buchenöl	orange	ebenso

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. T. 12 (Ser. 4) p. 13 (1869).

	nach 20—30 Minuten:	nach 1 Stunde
Rappsöl	gelbröthlich	orangegelb
Rübsamenöl	blassröthlich	blassgelborange
Leinöl	rothbraun (braust auf)	rothbraun
Schwarzes Senföl	blassröthlich	gelbröthlich
Baumwollensamenöl	dunkelrothorange oder röthlich	blassrothorange oder roth
Hanföl	braun	braunröthlich

Von diesen Oelen werden fest: Mandelöl in $1^1/_4$ Stunden, Haselnussöl in 1 h, Olivenöl in 1 h, Erdnussöl in $1^3/_4$ h, Sesamöl in $2^1/_2$ h, Apricosenöl in $1^3/_4$ h, Buchenöl in 6 h, Rappsöl in 3 h, Rübsamenöl in $3^1/_2$ h, Baumwollenöl in $1^3/_4$ h. Die übrigen Oele erstarren bei der Elaidinprobe nicht.

§ 123. Beim Mischen von je 50 CC. Oel mit 10 CC. conc. Schwefelsäure (§ 12) beobachtete Casselmann[1]) eine Temperaturerhöhung von 14°

bei	auf
Leinöl	132—134°
Sonnenblumenöl	92°
Mohnöl	92°
Provenceöl	48°
Mandelöl	59°.

Mit dem Oele aus Paeoniensamen beobachteten Stahre und ich[2]) eine Erwärmung auf 68°, während Mandelöl auf 48° kam.

§ 124. Ueber das Verhalten einiger Fette gegen die in § 12 genannten Reagentien ist folgendes von Casselmann beobachtet:

	Ca S^2	Schwefelsäure von			Schwefelsäure conc. mit Salpeters. von 1,2	Schwefelsäure von 1,475 mit $K^2Cr^2O^7$	Salpetersäure von	
		1,475	1,530	1,635			1,180	1,22
Leinöl	eidotter-gelbe Emulsion	schmutz.-grün	schmutz.-dunkel-grün	dunkel-grün-braun	roth-braun	dunkel-grün	gelb	gelb
Sonnen-blumenöl	weisse Emul-sion	weisse Färb.	weiss kaum bräunl.	weiss-gelb, in bräunl. über-gehend	weiss-gelb bis röthlich	grün, ins Gelbe über-gehend	weiss kaum bräun-lich	weiss kaum bräun-lich

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1867 H 5 p. 299 und Zeitschr. f. anal. Chem. Jg. 6 p. 479. Siehe auch Chateau, Die Fette. Deutsch von Hartmann, Leipzig 1864. Gerhard.

[2]) Arch. f. Pharm. 3 R. B. 14 p. 412 und p. 531 (1879).

	Ca. S^2	Schwefelsäure von			Schwefelsäure conc. mit Salpeters. von 1,2	Schwefelsäure von 1,475 mit $K^2Cr^2O^7$	Salpetersäure von	
		1,475	1,530	1,635			1,180	1,22
Mohnöl	weisslich-gelbe Emulsion	gelbl. in braun überg. Färb.	gelb, ins schmutz.-bräunliche übergeh.	gelb-braun	braun	braun	hellgelb	hellgelb
Hanföl	ebenso	dunkel-grün	dunkel-grün	dunkel-grün	schwarz-braun	schwarz-braun	grünl.-gelb	grünl.-gelb
Pro-venceöl	ebenso	gelb, in grün u. braun überg.	gelb — schmutz.-grünlich	schmutz.-bräunlich	orange-gelb	dunkel-braun	gelblich	schwach gelb
Mandelöl	weisse Emul-sion	weiss	weiss	weiss, in röthl. u. bräunl. über-gehend	röthlich-braun	dunkel-grün, in bräunl.-über-gehend	weiss	weiss

Zinnchlorid färbt Leinöl schmutziggelb, dann grün, Sonnenblumenöl weiss, dann bräunlich, Mohnöl grünlich, Hanföl gelblichgrün, Provenceöl hellgelb, Mandelöl kaum gelblich. Zinkchlorid macht beim Erwärmen Leinöl grün, Hanföl schön grün und verändert die Farbe der übrigen Oele nicht wesentlich. Syrupdicke Phosphorsäure giebt mit Lein- und Mohnöl emulsionsartige Massen, mit den übrigen nicht.

Quecksilberoxydnitrat färbt beim Erwärmen Leinöl dunkelgrün bis braunroth, Sonnenblumenöl hellgelb, Mohnöl und Hanföl grün in Braun übergehend, Provenceöl dunkelgelb in Orangeroth übergehend, Mandelöl eidottergelb.

Bieber[1]) erhielt mit einer erkalteten Mischung aus gleichen Gewichtsmengen conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, falls er 1 Vol. derselben mit 5 Vol. Oel mengte, mit Mandelöl gelbweisses Liniment, mit Pfirsichkernöl pfirsichblüthrothes, dann dunkelorange, mit Sesamöl blassgelbrothes, dann schmutzig orangerothes, mit Mohnöl und Wallnussöl weisses Liniment. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. lieferte mit Mandelöl blassgelbliches, Pfirsichkernöl rothes, Sesamöl grüngelbes, dann röthliches, Mohn- und Wallnussöl weisses Liniment.

Ueber die Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes auf Oele machte Hauchecorne Mittheilungen, ohne jedoch die Concen-

[1]) Apoth.-Ztg. Jg. 12 Nr. 41 p. 161 (1877). Ueber Wirkung der Salpetersäure auf fette Oele siehe ferner Hauchecorne in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 3 p. 512 (1864), wo aber keine Angaben über die Concentration der anzuwendenden Säure gemacht werden. Langlies räth ibid. B. 9 p. 534 (1870) die Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. mit $^1/_2$ Wasser zu mengen, auf einen Th. dieser Mischung 3 Th. Oel zu benutzen und im Wasserbade zu erwärmen. Sesamöl soll so rothe Masse liefern.

tration seines Reagens anzugeben[1]). Er bemerkt nur, dass beim Schütteln von 1 Vol. der Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und 4 Vol. Oel Olivenöl apfelgrün, Mohnöl fleischroth, Sesamöl hellroth, Erdnussöl graugelblich, Bucheckernöl ockergelbroth wird. Austrocknende Oele lassen sich nach Cohné[2]) von nicht austrocknenden durch Wasserstoffsuperoxyd unterscheiden. Erstere sollen rasch durch dasselbe zersetzt werden, so dass sich Fettsäuren abscheiden, letztere nicht.

Mit Salzsäure von 23—24°, in welcher 2% Rohrzucker gelöst waren, sah Basoletto[3]) Sesamöl (gl. Gew.) röthlich dann kirschroth werden, während Olivenöl sich damit nicht färbt. Zuckerhaltige Salpetersäure nimmt beim Schütteln mit Sesamöl gelbgrüne Färbung an, während das Oel zimmtfarben wird. Baumwollensamenöl wird damit gelb (die Säure blassrosa), Mandelöl und Ricinusöl bewirken keine Farbenveränderung. Vidan[4]) beobachtete, dass Ricinusöl mit gezuckerter Salzsäure orangegelb, Mohnöl gelbbraun, Arachisöl intensiv gelb, Olivenöl gelborange, Rappsöl dunkelbraun, Mandelöl gelborange werde.

Ueber die Verwendung des Antimonchlorides als Reagens für Fette ist Zabludowski[5]) einzusehen, namentlich aber Walz[6]), welcher beobachtete, dass Olivenöl weissliche, allmälig dunkelgrün werdende Emulsion ohne Temperaturerhöhung, Baumwollensamenöl unter starker Erhitzung chocoladenbraune feste Masse liefert, falls man einige Tropfen des syrupdicken Reagens zu je 2—3 CC. des Oeles bringe.

Conc. Chlorkalklösung (1 Vol.) giebt z. B. beim Schütteln mit Mohnöl (8 Vol.) ein Liniment, von dem sich das Oel später nur schwer wieder trennt. Beim Mandelöl soll dem nicht so sein.

Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew., von der man auf 4—5 Vol. des Oeles 1 Vol. anwendet und mit dem man zum Kochen erhitzt, giebt mit Ricinusöl weisse, Sesam-, Rüb-, Mohn-, Wallnussöl gelblichweisse, Leinöl gelbe flüssige, Olivenöl bräunliche, Hanföl braungelbe starre Mischung[7]). Bei einigen Oelen wie Rapps- und Rüböl können schwefelhaltige Beimengungen vorhanden sein, welche nach Behandlung mit Natron durch Nitroprussidnatrium erkannt werden (blaue oder blauviolette Mischung).

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 2 p. 442 (1863).
[2]) Chem. News Vol. 33 p. 133 (1876).
[3]) Bullet. dell. soc. Adriat. Jg. 1 p. 178 (1875).
[4]) Journ. de Pharm. et de Chim. T. 22 p. 30 (1875). Vergl. auch Jahresb. f. Pharm. Jg. 1875 p. 288. Die Zucker-Salzsäurereaction ist übrigens schon 1860 von Camoin empfohlen. Vergl. Choulette „Observations pratiq. de Chim. et de Pharm." Fasc. 1 p. 130.
[5]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 2 p. 233 (1863).
[6]) Amer. Journ. of. Pharm. T. 46 p. 25 (1874).
[7]) Vergl. Hager „Untersuchungen" (1874. Leipzig Günther). B. 2 p. 510.

Ueber Benutzung des Spektroskopes zur Erkennung von Fetten ist Gilmour[1]) einzusehen, über Polarisation fetter Oele und dergl. Buignet[2]), über Anwendung der beim Auffallen eines Fetttropfens auf Wasser entstehenden Cohäsionsfiguren Miss Kate Crapf[3]) und Uloffat[4]).

§ 125. Freie Fettsäuren erkennt man in fetten Oelen nach Jacobson[5]), indem man dieselben mit etwas gepulvertem Rosanilin durchschüttelt und absetzen lässt.

Letzteres soll sich nur dann theilweise lösen und das Oel roth färben, wenn freie Säuren anwesend sind. Rümpler[6]) benutzt zu diesem Zwecke die Eigenschaft des reinen Natriumcarbonates nur bei Gegenwart freier Säuren beim Schütteln mit Fett eine Emulsion zu bilden.

Quantitativ bestimmt Geissler[7]) die in einem Fett gelöste freie Säure, indem er dasselbe mit 2—3 Raumth. Aether verdünnt, mit einer alkoholischen Lösung von Rosolsäure oder Phenolphtaleïn färbt und mit alkoholischer Kalilösung titrirt.

§ 126. Zur Nachweisung und quantitativen Bestimmung von Cholesterin in Pflanzentheilen extrahirt Hoppe-Seyler[8]) mit Aether, destillirt die Auszüge, siedet den Rückstand einige Stunden mit alkoholischer Kalilauge, verdunstet, nimmt den Rückstand in Wasser auf und schüttelt mehrmals mit Aether aus. Sollte das bei Verdunstung der Aetherausschüttelungen bleibende Residuum noch nicht reines Cholesterin sein, so wird dasselbe nochmals mit alkoholischer Kalilösung aufgenommen und die Ausschüttelung nach Entfernung des Alkohols etc. wiederholt. Aether nimmt nur dann Fettbestandtheile und Seifen mit auf, wenn es an Alkali fehlt.

Schulze[9]) machte darauf aufmerksam, dass bei Gegenwart eines Pflanzenwachses, welches bei der Einwirkung von Alkali Alkohole giebt (§ 14), diese Bestimmung ungenau wird, weil die Löslichkeit des Cholesterins in Weingeist beeinflusst wird. S. empfiehlt deshalb das unreine Cholesterin mit Benzoësäure in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen und so in benzoësaures Cholesteryl umzuwandeln.

---

[1]) Pharm. Journ. and Trans. Vol. 6 (3 Ser.) p. 981 und Jahresb. f. Pharm. Jg. 1877 p. 362.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. T. 40 p. 252 (1862).

[3]) Pharm. Journ. and Trans. Vol. 5 (3 Ser.) p. 243 und Jahresb. f. Pharm. Jg. 1874 p. 291.

[4]) Chem. News Vol. 18 Nr. 473.

[5]) Chem.-techn. Repert. B. 1 p. 84 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 387 (1878).

[6]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 417 (1870).

[7]) ibid. B. 17 p. 387 (1878).

[8]) Med.-chem. Unters. H. 1 p. 143 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 5 p. 422 (1866).

[9]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 173. (1878).

Letzteres ist in siedendem abs. Alkohol fast unlöslich und durch denselben von vielen fremden Beimengungen zu befreien. Es kann aus Aether umkrystallisirt und durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wieder zerlegt werden.

Cholesterin ist auch in Petroläther löslich und wird deshalb auch bei der Fettextraction in diesen übergehen, will man eine genaue Bestimmung haben, so wird man aber grössere Mengen des betr. Pflanzentheiles in Arbeit nehmen müssen, weil C. in der Regel nur in kleinen Quantitäten in Pflanzen vorkommt (Beneke erhielt aus 2500 g gelben Erbsen 1,5 g). Das C. ist in Wasser unlöslich; es krystallisirt aus Weingeist in seidenglänzenden Nadeln oder Tafeln (2 und 1 gl.) es schmilzt bei 137°, ist in Alkohollösung linksdrehend ([a] D = 36,61°). Beim Erwärmen mit einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser wird es roth, mit einer Mischung 4 : 1 blau und einer 3 : 1 violett. Verdunstet man C. mit einer Mischung von conc. Salzsäure und Eisenchloridliquor (3 : 1), so färbt es sich rothviolett, dann blauviolett, Schwefelsäure und Eisenchlorid geben beim Verdunsten ihrer Mischung mit C. einen carminrothen, dann violett werdenden Rückstand[1]), den Ammoniak hochroth färbt. Schwefelsäure, mit Cholesterin angerieben, färbt sich mit Chloroform roth.

Dem Cholesterin nahverwandt, wahrscheinlich homolog, ist auch das Phytosterin, welches Hesse in Calabarbohnen entdeckt hat[2]). Dasselbe zeigt im Ganzen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie Cholesterin, mit dem es hie und da verwechselt wurde, wirkt aber etwas schwächer linksdrehend (— 34,2°) und schmilzt bei 133°.

Filicin gehört gleichfalls zu denjenigen Pflanzenbestandtheilen, welche mit dem Fett in Petrolätherlösung übergehen. Es wird nun allerdings ein Theil desselben nach Verdunstung solcher Lösungen, sich krystallinisch ausscheiden, aber es bleibt doch bei dieser Gelegenheit ein namhafter Antheil in der Lösung des Fettes zurück. Versuche, welche ich durch Herrn Kruse[3]) ausführen liess, um, wo möglich, eine quantitative Trennung von Fett und Filicin zu erreichen, blieben leider ohne positives Resultat, da alle Lösungsmittel (Aceton, Essigäther, Aether, schwer siedende Antheile des Petroleum, Schwefelkohlenstoff etc.), mit welchen erstere versucht wurde, beide Substanzen aufnahmen. Auch Versuche durch Kochen mit wässrigen Lösungen kohlensauren Natrons, Filicin und Fett aufzunehmen und dieselben und ebenso Auszüge mit alkalihaltigem Wein-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 173 (1878) u. Ritthausen „Eiweisskörper" p. 98.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 192 p. 175 (1878). Ueber Paracholesterin siehe ib. B. 207 p. 229 (1881).

[3]) Arch. f. Pharm. 3 R. B. 6 p. 24 (1876). Ueber Filicin siehe auch Luck in den Annal. f. Chem. u. Pharm. B. 54 p. 119 (1851) und Grabowski in Chem. Ctrbl. 1867 p. 469.

geist und dann fractionirt mit Salzsäure zu fällen, blieben erfolglos.

Auch Kosin[1]) der Kamalablüthen wird durch Petroläther (namentlich in der Wärme) aufgenommen. Leichter löst es sich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in Alkohol und in Eisessig. In Alkohollösung wird es durch Eisenchlorid bald roth; auch die Lösung in wässrigen Alkalilaugen färbt sich allmälig roth. Schmelzendes Kali zersetzt Kosin, indem u. A. buttersaures Salz entsteht (auch beim Filicin ist dies der Fall).

Gleiches gilt vom Euphorbon[2]), welches auch leicht in Aether, Benzin, Chloroform, Aceton, Eisessig löst, nicht aber in wässrigen Alkalien. Es löst sich in conc. Schwefelsäure bräunlich und wird dann durch Salpeter oder Salpetersäure violett gefärbt. Euphorbon schmilzt bei 113—114°. In vielen Eigenschaften scheint ihm das Lactucon oder Lactucerin der Lactucaarten, das Echicerin der Ditarinde, vielleicht auch das Cynanchocerin des Cynanchum Vincetoxicum und acutum ähnlich zu sein.

Helenin ist in Petroläther, Alkohol und Aether leicht löslich, im Wasser auch bei Gegenwart von etwas Alkali unlöslich. Conc. heisse Kalilauge nimmt es auf. Es schmilzt bei 110°, krystallisirt in farblosen Nadeln, löst sich in conc. Schwefelsäure für eine Zeitlang roth. Durch Salzsäuregas soll es gleichfalls roth werden.[3]).

Cumarin ist schon durch seinen charakteristischen melilotartigen Geruch, seine farblosen 2 und 2 gl. Krystallisationen erkennbar. Es ist ausserdem schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, auch in Aether und Alkohol löslich. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt es u. A. Kaliumsalicylat (§ 26). Ueber die dem C. nahverwandte Melilotsäure (vergl. Zwenger[4].)

Styrol zeichnet sich gleichfalls durch seinen aromatischen Geruch aus. Es stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, verwandelt sich bei längerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren in festes Metastyrol. Von Wasser wird es fast gar nicht, leicht von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Mit Chromsäure erhitzt, giebt es u. A. Benzoësäure (§ 26).

Ueber Myroxocarpin siehe Stenhouse und Scharling[5]), über Diosmin Landerer[6]) und Flückiger[7]), über Kämpferid[8])

---

[1]) Flückiger u. Buri im Arch. f. Pharm. 3 R. B. 5 p. 193 (1874).

[2]) Hesse in d. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 180 p. 352, B. 182 p. 163 (1876), B. 192 p. 193 (1878). Siehe auch Alberti u. Dragendorff in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 2 p. 215 (1863) und Flückiger im N. Jahrb. f. Pharm. B. 29 p. 135 (1868).

[3]) Siehe Kallen Ber. d. d. chem. Ges. B. 6 p. 1506 (1873).

[4]) Annal. der Chem. u. Pharm. Supplem. 5 p. 100 (1867).

[5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 77 p. 306 (1851) u. B. 97 p. 69 (1856).

[6]) Repert. f. Pharm. B. 84 p. 62.

[7]) ibid. B. 23 (NF.) p. 102 (1874).

[8]) Arch. f. Pharm. B. 19 p. 52 (1828).

Brandes, über Asaron C. Schmidt[1]) (dasselbe ist wenigstens in heissem Petroläther löslich), über Angelicin, dessen Indentität mit dem Hydrocarotin dargethan worden, siehe Brimmer[2]), über das namentlich in Benzol und Schwefelkohlenstoff lösliche rothe krystallinische Carotin, welches sich in conc. Schwefelsäure purpurblau löst, auch mit Schwefligsäuregas blau färbt, siehe Aug. Husemann[3]).

Auch das in manchen Ranunculaceen vorkommende ölige, scharfe Anemonol, welches mit Wasserdämpfen destillirbar ist, aber allmälig in der Wasserlösung sich in krystallinisches, in Petroläther unlösliches Anemonin umwandelt, darf wohl an dieser Stelle genannt werden. Letzteres lässt sich aus Wasserlösungen durch Aether oder Chloroform ausschütteln und theilt mit dem Anemonol die Eigenschaft, Hautreiz hervorzurufen[4]).

Ueber Capsicin und Capsaicin siehe namentlich Thresh[5]), Ueber Amyrin und Bryoïdin siehe Flückiger[6]).

§ 127. Im Petrolätherauszuge wird Kautschouk nur spurweise übergehen und beim Wiederlösen des Petrolätherrückstandes in warmem abs. Alkohol zurückbleiben. Enthält ein Pflanzentheil grössere Mengen kautschoukartiger Substanzen, so wird man diese in dem in Petroläther unlöslichen Rückstande des Untersuchungsobjectes finden. Man lässt den Petroläther aus der zu untersuchenden Substanz verflüchtigen und extrahirt dann entweder mit einer Mischung von 100 Th. frisch rectificirten Schwefelkohlenstoffs und 6—8 Th. abs. Alkohols, oder mit Chloroform. Aus den so erhaltenen Solutionen fällt man den Kautschouk durch grössere Mengen von Alkohol, während etwa mit gelöste Harze durch diesen in den meisten Fällen nicht niedergeschlagen werden. (Siehe auch § 46.)

§ 128. Ueber Glycerinbestimmung (§ 13) siehe Reichardt[7]), desgl. Neubauer und Borgmann[8]). Letztere Autoren machen darauf aufmerksam, dass Aetheralkohol z. B. aus Wein etc. neben Glycerin auch noch fremde Bestandtheile aufnimmt, demnach die Glycerinmenge zu hoch gefunden werden kann. Sie lösen deshalb den Glycerinrückstand nochmals in ca. 10 CC. abs. Alkohols

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 53 p. 156 (1845).
[2]) N. Repert. f. Pharm. B. 24 p. 665 (1874).
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 117 p. 200 (1861).
[4]) Vergl. Fehling in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 38 p. 278 (1841), Müller, Ch. Ctrbl. Jg. 1850 p. 618 und Erdmann Journ. f. pr. Chem. B. 75 p. 209.
[5]) Pharm. Journ. and Trans. Vol. 6 p. 941 und Vol. 7 p. 473 (1876).
[6]) N. Repert. u. Pharm. Jg. 1875 p. 220.
[7]) Arch. f. Pharm. B. 210 p. 408 und B. 211 p. 242 (1877).
[8]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 18 442 (1878). Siehe weiter Pasteur in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 58 p. 330 (1864).

auf, fällen fremde Stoffe durch Zusatz der dreifachen Menge Aether aus und verdunsten dann die glycerinhaltige Aetheralkohollösung. Pasteur räth, Glycerin möglichst schnell zu verdunsten, weil es selbst im Vacuum an Gewicht verliere. Vergl. ferner Griessmeier und Clausnitzer[1]).

§ 129. Cetylalkohol (§ 14) schmilzt bei 48—49° und löst sich bei 54° in Weingeist von 0,812 spec. Gew. in allen Verhältnissen, Cerotylalkohol schmilzt zwischen 79 und 81°, Melissylalkohol bei 85°. Letzterer ist kaum löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Petroläther und Chloroform, wohl aber löslich in diesen Flüssigkeiten, falls sie siedend auf ihn einwirken.

Ueber eine im Wiesenheu vorkommende Substanz, die sie für Ceroten oder für ein „Paraffin" der Zusammensetzung $C^{20}H^{42}$ halten, berichten König und Kiesow[2]).

Zur Unterscheidung einiger vegetabilischer Wachsarten, welche in der Technik Verwendung finden, hat Hirschsohn Versuche gemacht[3]). Er fand, dass Wachs von Myrica quercifolia sich in 10 Th. Chloroform bei Siedehitze löst und dass diese Lösung in der Kälte klar bleibt, dass es auch in Aether völlig löslich ist, bei Zimmertemperatur an Alkohol von 95% 16,16%, an Petroläther 53,62 % löslicher Bestandtheile verliert und dass sein Alkoholauszug mit weingeistiger Lösung von Eisenchlorid (1 : 10) einen Niederschlag liefert, welcher auch in der Wärme unlöslich ist.

Wachs einer anderen Myricaart zeigte ähnliches Verhalten, nur nahm Alkohol 19,88 %, Petroläther 68,70 % desselben auf und wurde der Weingeistauszug mit Eisenchlorid schwarz gefärbt.

Wachs aus Myrica cerifera gab an Alkohol 7,16 %, an Petroläther 41,62 % ab, aber Eisenchlorid färbte seinen Weingeistauszug bräunlich.

Wachs aus Rhus succedanea (Japanwachs) verhält sich gegen Chloroform wie die vorigen, löst sich aber in Aether nur theilweise auf. An Alkohol giebt es 14 %, an Petroläther 69,80 % ab. Beim Kochen mit 10 Th. einer alkohol. Kalilösung (1 : 10) wird es verseift; die mit 100 Vol. Wasser gemischte Seife ist darin völlig löslich (Bienenwachs nur theilweise).

Wachs aus Aleurites laccifera. Seine Chloroformlösung trübt sich in der Kälte und seine Alkohollösung liefert mit alkohol. Lösung von Bleiacetat (gesättigt) nach einiger Zeit eine Trübung. Der in siedendem Alkohol unlösliche Antheil dieses Wachses ist pulverig.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. Jg. 11 p. 292 (1878) und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 20 p. 58 (1881).

[2]) ibid. B. 6 p. 500 (1874). Ueber Pflanzenwachse siehe auch Ludwig im Arch. f. Pharm. B. 201 p. 193 (1872).

[3]) Pharm. Journ. and Trans. 3 Ser. Vol. 10 p. 749 (1880).

Carnaubawachs verhält sich gegen Chloroform und Alkohol wie das vorige, wird aber durch Bleiacetat nicht getrübt. Seine Aetherlösung (er ist darin theilweise löslich) wird durch Zusatz von Alkohol (95 % Tr.) getrübt. An kaltem Alkohol verliert es 3,25 %, an Petroläther 5,04 %.

Bahiawachs theilt die meisten Eigenschaften mit dem vorigen, wird aber in Aetherauszügen durch Alkohol nicht getrübt. An kalten Alkohol giebt es 9,70 %, an Petroläther 3,32 % ab.

Ueber Cerosin aus Zuckerrohr siehe Avequin[1]), Dumas[2]) und Lewy[3]).

Bei der mikrochemischen Analyse wird man das Pflanzenwachs als feste, in Wasser unlösliche, in Aether z. Th. oder ganz auflösliche Ausscheidung an der Oberfläche der Zellen wahrnehmen. Ueber Pflanzenwachs siehe auch § 145.

§ 130. Zur Bestimmung der Oelsäure in Fetten hat Oudemans[4]) ca. 10 g Fett mit Kali verseift, die Fettsäuren aus der klaren Seife wieder durch Schwefelsäure abgeschieden, mit Wasser abgewaschen, mit überschüssigem Natriumcarbonat gemengt und ausgetrocknet. Der Rückstand wurde mit abs. Alkohol mehrmals ausgekocht, der Auszug heiss filtrirt, mit etwas Wasser gemischt und mit überschüssigem Bleiacetat versetzt. Die gefällten Bleisalze wurden getrocknet und von ihnen ein gewogener Theil durch Auskochen mit Aether vom ölsauren Blei befreit. Letzteres wurde nach Verdampfen des Aethers getrocknet, gewogen und aus ihm die Oelsäure berechnet.

Eine Reindarstellung der Leinölsäure war bisher nicht möglich, weil dieselbe frei an der Luft noch schneller und leichter oxydirt wird, wie in ihrer Glycerylverbindung. Bei seiner Untersuchung des Leinöles erreichte Mulder eine annähernde Mengenbestimmung der Leinölsäure, indem er diese in Gemeinschaft mit Oel-, Palmitin- und Myristinsäure aus der Seife abschied, das Säurengemenge in Alkohol löste, nach vorsichtigem Eindampfen die beiden letzterwähnten Säuren auskrystallisiren liess und endlich das Gemenge von Oel- und Leinölsäure in ein Bleipflaster umwandelte. Letzteres wurde so oft wiederholt in Aether gelöst und durch Verdunstung an der Luft wieder abgeschieden, bis zuletzt alles Bleisalz in Aether löslich blieb. Es wurde also hier davon Gebrauch gemacht, dass leinölsaures Blei in Aetherlösung oxydirt und dass das entstehende Product in Aether unlöslich wird, während ölsaures Blei auch nach längerer Einwirkung von Luft für Aether löslich bleibt[5]).

---

[1]) Annal. d. Chim. et de Phys. T. 75 p. 218.
[2]) ib. p. 238 und Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 37 p. 170 (1841).
[3]) Annal. d. Chim. et de Phys. (N. Ser.) B. 13 p. 451.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. B. 99 p. 407 (1877).
[5]) Vergl. Zeitschr. f. Chem. B. 2 p. 452 (1866) und Schüler im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1857 p. 155.

Für die Laurinsäure bemerkt Oudemans, dass sie sich recht gut mit Wasserdämpfen abdestilliren lässt, was mit der Myristin- und Oelsäure nicht der Fall ist. (§ 15.) (Im Vacuum kann man Myristin- und andere Fettsäuren wohl destilliren.)

Zur Trennung von Oel- und Stearinsäure benutzt David [1]) die Fällbarkeit letzterer aus alkoholischer Solution durch Eisessig (1 Raumth. auf 3 Raumth. Weingeist von 95 %). Die Fällung der Oelsäure erfolgt noch nicht, wenn auf 3 CC. solcher Lösung 2,2 CC. eines Gemisches von gleichem Vol. Wasser und Eisessig verbraucht wurden (wohl aber bei 2,3 CC. desselben). Stearinsäure wird bei obigem Verhältniss schon völlig niedergeschlagen. Siehe auch §§ 16 und 131.

§ 131. Ueber Trennung von fetten Säuren und Harzen namentlich in Hinblick auf die Seifenanalyse arbeiteten Jean [2]) und Barfoed [3]). Ich entnehme aus letzterer Arbeit, die sich besonders mit Trennung der Fettsäuren von Coniferenharzen, welche ja auch z. Th. in Petroläther löslich sind, beschäftigt, folgendes:

a) Stearin- und Palmitinsäure sind zwar in heissem Weingeist von 70 % löslich, scheiden sich aber bei 24stündigem Stehen in der Kälte ab; Coniferenharz (Abietinsäure) ist in 10 Th. kalten Weingeistes von angegebener Stärke löslich, scheidet sich aber auf Zusatz salzsäurehaltigen Wassers ab.

b) Kocht man das Gemenge obiger Fettsäuren und des Harzes mit einer Mischung aus 7 Vol. 30procentigen Weingeistes und 1 Vol. wässeriger Natriumcarbonatlösung (1 : 3), so lösen sich Harz und die beiden Fettsäuren. Beim Erkalten scheidet sich die Seife der letzteren wieder aus, die des Harzes nicht. Man kann abfiltriren, mit weingeistiger Sodalösung auswaschen, aus dem Niederschlage die Fettsäuren durch Salzsäure abscheiden, aus dem Filtrate durch Uebersättigung mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether das Harz gewinnen.

c) Aus einer heissbereiteten Lösung in Weingeist von 80 % wird durch alkoholische Chlorcalciumlösung (1 zu 15 Weingeist von 80 %) nach dem Abkühlen das Kalksalz der beiden Fettsäuren gefällt, nicht das des Harzes.

d) Werden Stearin-, Palmitin- und Harzsäure in Natron gelöst, getrocknet, gepulvert und mit einer Mischung von 1 Vol. Weingeist von 98 % und 5 Vol. Aether behandelt, so geht nur das Natronsalz des Harzes in Lösung.

Ist Oelsäure zugegen, so wird die in a) und b) besprochene

---

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 622 (1879).

[2]) Polyt. Journ. B. 207 (1873).

[3]) Ztschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 20 (1875), vergl. auch Gottlieb, Poliz. chem. Skizzen, Leipzig 1853 und Sutherland in den Chem. News, Jg. 1866 Nr. 359 p. 185.

Trennung ungenau, weil erstere beim Harze bleibt. Man könnte aber vielleicht diese Methoden gebrauchen, um Oelsäure bei Abwesenheit von Harz von Stearin- und Palmitinsäure zu trennen. Bei Gegenwart kleinerer Mengen Oelsäure kann das Harz nach c) bestimmt werden. Denn, wenn auch etwas Oelsäure mit dem Harz niederfällt, so bleibt sie nach Zersetzung der Kalkverbindung mit Salzsäure in der Flüssigkeit suspendirt, während das Harz zusammenballt und sich absetzt. Die Oelsäure kann aus der vom Harzniederschlage getrennten Flüssigkeit durch Aether ausgeschüttelt werden.

Am besten gelingt die Harzbestimmung bei Gegenwart von Oelsäure nach d), man muss aber vor Einwirkung des Aethers gut trocknen, fein pulvern und den Aetheralkohol aus wasserfreiem Alkohol und Aether mischen. 1 Gewth. ölsaures Natron braucht 935 Th. Aetheralkohol, 1 Gewth. harzsaures Natron 7,9.

Chlorophyll und verwandte Körper.

§ 132. Ich sprach in § 20 zunächst vom Chlorophyll als von einem homogenen Körper, trotzdem die Frage nach der chemischen Natur desselben noch ziemlich wenig geklärt ist. Dass die Chlorophyll-Körner, welche wir unter dem Mikroskop in Pflanzenzellen nachweisen, Complexe sind, in denen feste Eiweisssubstanzen, Stärkemehl etc. neben Blattgrün vorkommen, ist allerdings gleichfalls dort schon angegeben.

Die Erfahrungen Fremy's [1]) und anderer Chemiker, denen zufolge Blattgrün durch Salzsäure und Aether oder Benzin in einem blauen in Aether und Benzin löslichen Farbstoff — Cyanophyll oder Phyllocyanin — und eine gelbe in Aether nicht übergehende Substanz — Xanthophyll oder Phylloxanthin — geschieden werden kann, steht fest. Haben wir aber ein Recht, mit Fremy und einigen Anderen anzunehmen, dass beide Farbstoffe im Chlorophyll neben einander vorkommen, oder sollen wir mit Pringsheim [2]) und Anderen darauf bestehen, dass sie erst durch Spaltung desselben gebildet werden? — Sollen wir weiter die Existenz ganz bestimmter chemischer Individuen, „Chlorophyll" oder „Phyllocyanin" oder „Phylloxan-

---

[1]) Compt. rend. T. 50 p. 405 (1860), T. 61 p. 188 (1865) und Journ. f. prakt. Chem. B. 87 p. 319 (1862). Siehe ferner Kromayer u. Ludwig im Arch. f. Pharm. B. 156 p. 164 (1861), Aé im Arch. f. Pharm. B. 192 p. 163 (1870), Kraus, Zur Kenntn. des Chlorophyllfarbstoffes. Stuttgart 1872, desgl. Wiesner im Chem. Centrbl. Jg. 1874 p. 353, Filhol in den Compt. rend. T. 61 p. 371, T. 79 p. 612 (1874), Hartsen in den Annal. der Phys. B. 146 p. 158 (1874), „Neue chem. Untersuchungen", Nordhausen, Forstemann 1875 und Arch. f. Pharm. 3. Reihe B. 7 p. 136 (1875).

[2]) Chem. Centrbl. Jg. 1880 p. 299, p. 316 u. p. 331.

thin", behaupten, oder mit Sorby [1]) erwarten, dass alle diese 3 Substanzen nur Repräsentanten ganzer Gruppen von Verbindungen sind? — Sollen wir weiter annehmen, dass die von Filhol, Sachsse [2]) u. A. dargestellten grünen Farbstoffe, welche nach Angabe der Autoren in ihrem spektroskopischen Verhalten vom gewöhnlichen Blattgrün etwas abweichen, nur künstlich gewonnen werden oder auch in der Pflanze entstehen können? Wie sollen wir die Stellung dieses Farbstoffes und des „gereinigten Chlorophylls" oder Chlorophyllans zum Cyanophyll, wie diejenige des Xanthophylls zum (krystallinischen) Chrysophyll Hartsens, zum Hypochlorin Pringsheim's uns denken? Alles dieses sind Fragen, auf welche es schwer fällt, ja fast unmöglich erscheint, schon augenblicklich eine Antwort zu schaffen.

Ich beschränke mich deshalb darauf, hier über das „Chlorophyll" anzugeben, dass es z. Th. aus den dasselbe führenden Pflanzentheilen, nachdem diese mit Wasser erschöpft worden sind, durch siedenden Alkohol extrahirt werden kann, dass aber bei dieser Gelegenheit wohl stets noch ein kleiner Rest im Pflanzenrückstande bleibt, so dass Benzin aus diesem noch grünen Farbstoff mit allen Eigenschaften des Chlorophylls auszieht [3]). Aus dem mit etwas Salzsäure angesäuerten und mit etwas Wasser verdünnten weingeistigen Auszuge kann man das Chlorophyll mit Benzin aus-

---

[1]) Proced. of the royal society Vol. 21 p. 441 (1873), erschien auch unter dem Titel „On comparative vegetable Chromatology." London im Separatabdruck.

[2]) Chem. Centrbl. Jg. 1878 p. 121.

[3]) Die Erfahrung, dass bei successiver Erschöpfung von Pflanzentheilen mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Petroläther, Benzin, Aether etc. diese sämmtlich Chlorophyll in Lösung bringen, dass also z. B. Petroläther allmälig für die Extraction den Dienst versagt, während Benzin noch namhafte Mengen ausziehen kann, macht es wahrscheinlich, dass das Chlorophyll in ungleicher Weise in den Pflanzen gebunden ist. Dieses Gebundensein könnten wir uns als ein mechanisches denken, bei welchem z. B. Protoplasmasubstanz etc. eine Rolle spielen könnte, wie wir ja wissen, dass auf mechanische Weise Thonerdehydrat das Blattgrün fixirt. Es könnte aber auch wohl zu der Frage anregen, ob nicht das Chlorophyll, dem man nach der Ansicht mancher Autoren den Charakter einer schwachen Säure zusprechen darf, in Pflanzen nicht an verschiedene Basen gebunden vorkommt, ja ob nicht, wie Fremy künstlich in Wasser lösliche (basische) Alkaliverbindungen dargestellt hat, dergleichen auch schon in einigen Pflanzen sich finden. Wer sich häufiger mit der Ausführung von Pflanzenanalysen beschäftigt hat, dem ist es gewiss schon aufgefallen, dass man oft durch Wasser aus Blättern etc. Auszüge erhält, welche — gut filtrirt — nach dem Ansäuern beim Ausschütteln mit Aether oder Benzin Massen liefern, die nach dem Verdunsten mehr oder minder deutlich grün erscheinen und mit den charakteristischen Eigenschaften des Chlorophylls ausgestattet sind. Allerdings wäre ja auch denkbar, dass der Wasserauszug ein farbloses Chromogen enthalten habe, welches erst unter unseren Händen zu Blattgrün geworden ist, aber für unmöglich kann ich vorläufig auch die erstere Anschauung nicht halten. Jedenfalls scheint mir diese ganze Angelegenheit weiterer Beobachtung würdig zu sein.

schütteln, wobei Xanthophyll im Weingeist bleibt. Leider wird aber bei dieser Gelegenheit mit dem Blattgrün auch Fett und dergl. isolirt.

§ 133. Will man den Versuch machen, Chlorophyll weiter für den Zweck der Wägung zu isoliren (vergl. auch § 37), so könnte man vielleicht von der Erfahrung Sachsse's [1]) Gebrauch machen, derzufolge in den Benzinausschüttelungen desselben bei mehrtägigem Stehen mit etwas Natrium sich eine grüne schmierige Masse abscheidet, welche von der goldgelben Flüssigkeit abfiltrirt werden kann. Enthält dieselbe auch nicht mehr völlig unverändertes Blattgrün, so scheint sie doch in den wichtigeren Eigenschaften mit diesem übereinzustimmen, natürlich abgesehen von dem Natriumgehalte. Die Verbindung ist in Wasser löslich, beim Zumischen von Kupfersulfat zu solcher Lösung soll der Farbstoff vollständig als Kupferverbindung niedergeschlagen werden, die allerdings durch Carbonat verunreinigt sein kann. Aus dem in Alkohol suspendirten Kupferniederschlage macht Schwefelwasserstoff den Farbestoff wieder frei, den man nach Verdunstung des Alkohols wägen könnte.

§ 134. Aus unverändertem Chlorophyll, mittelst heissen Alkohols extrahirt aus Grasblättern, denen zuvor durch Aether das Wachs entzogen worden, hat übrigens Hoppe-Seyler [2]) einen in Alkohol schwerlöslichen grünlichweissen Farbstoff isolirt, welcher in vierseitigen Tafeln erhalten werden kann und welcher im durchfallenden Lichte roth erscheint. Er scheint mit dem Erytrophyll von Bougarel [3]) identisch zu sein. Als zweiten Bestandtheil hat H. das in heissem Alkohol leichter lösliche, aus diesem und aus Aether und Chloroform in Nadeln krystallisirende, im auffallenden Lichte dunkelgrün, im durchfallenden braun erscheinende Chlorophyllan gewonnen, welches mit dem sog. Chlorophyll in den meisten Eigenschaften, namentlich auch in dem spektroskopischen Verhalten, ziemlich gut übereinstimmt. Nur die Absorptionsstreifen in Gelb und Grün fand H. S. beim Spektrum des Chlorophyllan etwas stärker als bei dem des gewöhnlichen Chlorophylls. (§§ 148 und 20.) H. S. glaubt, dass man im Stande sei, annähernde Bestimmungen des Chlorophylls in Pflanzentheilen durch eine Titrirung mit spektroskopischer Endreaction auszuführen [4]). Auch Gautier [5]) hat aus Blättern von Dicotylen ein „krystallisirtes Chlorophyll" erhalten, in welchem H. S. ein Gemenge von Erythrophyll, Chlorophyllan und Wachs vermuthet. Die von

[1]) A. a. O. und Ch. Ctrbl. Jg. 1880 p. 741.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. B. 12 p. 1555 (1879) u. B. 13 p. 1244 (1880).
[3]) Bullet. de la Soc. chim. T. 27 p. 442 (1877).
[4]) Ueber das Blattgrün einiger Florideen vergl. Pringsheim a. a. O., über den Farbstoff einiger blaugrüner Algen, Sachsse „Chem. u. Phys. d. Farbstoffe, Kohlehydrate u. Proteinsubst." Leipzig 1877.
[5]) Bullet. de la Soc. chim. T. 28 p. 147 (1879).

Gautier mitgetheilte Elementaranalyse stimmt ziemlich gut mit der des H. S.'schen Chlorophyllans überein.

§ 135. Das Blattgelb oder Xanthoyhyll (Phylloxanthin), auf dessen Vorhandensein die gelbe Herbstfärbung vieler Blätter zurückgeführt wird, ist, soweit aus den bisherigen Angaben ersichtlich, in Wasser nicht, in kaltem Aether, Petroläther und Benzin schwer, leichter in Alkohol, auch in Aether-Alkohol löslich und wird, verunreinigt mit Fett etc., nach dem Concentriren der alkoholischen Auszüge als in der Kälte gelbe körnige Abscheidung erhalten (Berzelius). Von verdünnter Säure, verdünnter Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit soll es nur schwierig aufgenommen werden und man soll letztere Flüssigkeiten zur theilweisen Abscheidung von Fett etc. verwerthen können. Es wird von Schwefel- und Salzsäure nur schwach blau gefärbt. Hätte man die in § 132 beschriebene Ausschüttelung des Alkoholauszuges mit Benzin vorgenommen, so würde man nach Verdunstung der weingeistigen Flüssigkeit versuchen können, eine Reinigung des zurückbleibenden Xanthophylls mit Hülfe der angegebenen Löslichkeitsverhältnisse, namentlich unter Anwendung von Petroläther, auszuführen [1]). Hartsen hält es für möglich, dass sein Chrysophyll mit dem Phylloxanthin identisch ist.

Von dem gleichfalls gelben Hypochlorin giebt Pringsheim [2]) an, dass dasselbe an den Chlorophyllkörnchen als gelbe Tropfen entstehe, welche später eine Umlagerung zu Krystallen erfahren. Es sei unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Salzlösungen, werde aber in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ätherischen Oelen leicht aufgenommen. Von conc. und verdünntem Alkohol werde es bald leichter, bald schwerer gelöst. Möglicherweise verflüchtigte es sich beim Erhitzen mit Wasserdämpfen.

Es würde wohl voreilig sein, nach den bisher ermittelten Thatsachen die Identität des Hypochlorins und Xanthophylls zu behaupten. Nicht identisch mit dem letzteren ist das Etiolin, der gelbe Farbstoff in etiolirten Pflanzen. Derselbe färbt sich allmählig in Alkohollösung grün und nach einiger Zeit dann auch mit Salzsäure blau.

Auch das Anthoxanthin, der gelbe Farbstoff vieler Blumenblätter, differirt vom Xanthophyll. Dasselbe kommt in zwei Varietäten vor, deren eine (Anthochlor, Xantheïn) in Wasser löslich ist, während die andere nur von Aether und von Alkohol auf-

---

[1]) Ueber die Beziehungen des Xanthophylls (Etiolins) zum Chlorophyll siehe Wiesener in den Annal. d. Phys. u. Chem. B. 153 p. 622 (1874) u. Ch. Centrbl. Jg. 1874 p. 353, desgl. „Die Entsteh. d. Chloroph. in der Pflanze." Wien, Hölder, 1874.

[2]) Chem. Centrbl. Jg. 1880 p. 9, p. 27, p. 299, p. 316 u. p. 331. Vergl. auch Jahrb. f. wissensch. Bot. Jg. 1874.

genommen wird (Xanthin, Luteïn). Diese wird mit Salzsäure grün und blau.

Aetherische Oele, flüchtige Säuren etc.

§ 136. Zur Erläuterung des in § 22 Gesagten will ich hier aus der Osse'schen Arbeit einige Controlanalysen reproduciren.

I. 0,277 g Terpentinöl wurden mit soviel Petroläther gemengt, dass 10 CC. erhalten wurden und 1 CC. dieser Mischung im beschriebenen Apparate verdunstet. Das Gewicht des Rückstandes betrug 0,046 g. Nach weiterer eine Minute dauernder Einwirkung der Luft wog der Rückstand 0,026 (Diff. 0,02), bei der dritten Wägung nach einminutenlangem Exponiren an die Luft 0,0205 (Diff. 0,0055), bei der vierten Wägung 0,017 (Diff. 0,0035), bei der fünften 0,0135 g (Diff. 0,0035). Es ist demnach das Gewicht der dritten Wägung = 0,0205 g hier zu Grunde zu legen und demselben hinzuzuaddiren $2 \times 0{,}0035$, demnach wurde gefunden ätherisches Oel = 0,0275 g für 1 CC., also 0,275 statt 0,277 g für 10 CC. der Mischung. Ein zweiter Versuch mit derselben Mischung ergab 0,267 anstatt 0,277 g. Mittel 0,271.

II. 0,1268 g Citronenöl in 5 CC. Mischung mit Petroläther, davon 1 CC. verarbeitet

Wägung 1	= 0,0505		
„ 2	= 0,0250	Diff.	0,0255
„ 3	= 0,0185	„	0,0025
„ 4	= 0,0165	„	0,002
„ 5	= 0,0145	„	0,002.

Zum Resultat der Wägung 3 = 0,0185 ist zuzurechnen $3 \times 0{,}002$, demnach gefunden 0,0245 g oder in 5 CC. 0,1225 anstatt 0,1268 g. Ein zweiter Versuch ergab 0,1275 g. Mittel 0,125 g.

III. 0,166 g Zimmtöl auf 10 CC. Mischung, davon 1 CC.

Wägung 1	= 0,0317		
„ 2	= 0,0171	Diff.	0,0146
„ 3	= 0,0163	„	0,0008
„ 4	= 0,0160	„	0,0003
„ 5	= 0,0157	„	0,0003

demnach 0,0163, da bei dem Verdunstungscoefficient unter 0,001 keine Correction angebracht wird. In 10 CC. also 0,163 g anstatt 0,166 g Oel gefunden.

§ 137. Osse hat auch versucht anstatt des Petroläthers den von Hager [1]) zur quantitativen Bestimmung des Camphors empfohlenen Schwefelkohlenstoff, desgl. Mischungen dieses und des Petroläthers anzuwenden, ohne dass dadurch wesentlich bessere Resultate erzielt worden sind. Aus diesem Grunde ent-

[1]) Pharm. Centrbl. Jg. 13 p. 449 (1873).

scheidet sich Osse für Benutzung des Petroläthers allein, von dem er aber verlangt, dass er keine über 40° siedenden Bestandtheile enthält.

Letztere Flüssigkeit hat vor der Schwefelkohlenstoffmischung bei Pflanzenanalysen den Vorzug, dass sie weniger Harze etc. aufnimmt. Da, wie ich [1]) gezeigt habe, Petroläther beim Schütteln mit wässerigen Lösungen ätherischer Oele die letzteren gleichfalls aufnimmt, so kann man nach der erwähnten Methode auch bei den späteren Oeldestillationen (§ 24) die im Wasser gelöst bleibende Menge des flüchtigen Oeles durch Ausschütteln mit Petroläther und Verdunsten eines Antheiles des sorgfältig vom Wasser getrennten Petrolätherextractes ermitteln. Ich habe auch zur quantitativen Bestimmung der in officinellen aromatischen Wässern vorhandenen Oelmenge die Methode benutzt.

§ 138. Die Frage, ob bei Mischungen ätherischer und fetter Oele durch die Gegenwart des Fettes ein Fehler entstehen könne, etwa in der Art, dass auch das Fett während der Einwirkung der Luft an Gewicht zunehme, oder dass das Fett ätherisches Oel vor der Verdunstung bei 110° bewahre, wurde von Osse gleichfalls berücksichtigt.

1,216 g Provenceöl wurden bei 17° in dem erwähnten Apparate $1^1/_4$ Stunden, also länger wie der Versuch sonst dauert, dem Luftstrome ausgesetzt. Die Gewichtszunahme betrug 0,0017 g, nach weiteren $1^1/_4$ Stunden nochmals 0,0008 g, nach weiteren 2 Stunden 0,001 g.

1,0385 g Provenceöl, auf 110° erhitzt, nahmen innerhalb einer Stunde um 0,001 g und in einer folgenden Stunde 0,0005 g an Gewicht zu.

Wollte man den Fehler, welcher durch die Gewichtsaufnahme beim Erhitzen des fetten Oeles an der Luft entsteht, ausgleichen, so würde man in manchen Fällen der Wahrheit ziemlich nahe kommen, wenn man vom Gewichte des bei 110° erhitzten Fettes 0,09—0,1% desselben abzöge. Während der Verdunstung von Fettlösungen des Petroläthers wird in den meisten Fällen durch Oxydation des Fettes kein nennenswerther Fehler entstehen, weil der Petroläther, so lange er selbst in kleiner Menge noch anwesend ist, diese Oxydation hindert oder erschwert.

0,875 g Provenceöl wurden mit 0,051 g Terpentinöl gemengt und 1 Stunde bei 110° erhitzt. Der Rückstand wog dann 0,875 g und nach 2 Stunden ebensoviel.

1,4265 g Provenceöl und 0,0575 g Zimmtöl gaben

nach	1stündigem	Erhitzen	auf	110°	1,436 g	
„	2-	„	„	„	„	1,4335 „	
„	3-	„	„	„	„	1,4315 „	Rückstand.

[1]) Vortrag in der Versammlung des deutschen Apothekervereins in Cöln (1873), Ermittel. der Gifte, 2. Aufl. 1876 p. 46.

Aehnliche Resultate erhielt ich mit Cacaobutter und Mischungen derselben mit ätherischen Oelen. Auch aus Mischungen mit Colophonium liess sich bei meinen Versuchen bei 100—110° in der Regel das ätherische Oel wieder so gut wie vollständig entfernen. Nur bei leicht oxydablen Oelen, wie Nelkenöl, war der Harzrückstand etwas schwerer wie erwartet wurde. Siehe auch § 146.

Bei Gegenwart austrocknender Oele könnte natürlich eine bedeutendere Gewichtsvermehrung des Fettes eintreten. Hier würde es nothwendig werden, in einer Kohlensäureatmosphäre die Verdunstung und Erhitzung vorzunehmen. (§ 9.)

Als eine Probe, wie bei der Oelbestimmung in Pflanzentheilen verfahren wird, nehme ich hier aus der Publication Osse's[1]) folgendes auf.

5 g Sabinablätter wurden fein gepulvert, mit 25 CC. Petroläther macerirt, von dem Auszuge 1 CC. verdunstet. Der Rückstand betrug nach Anbringung der erforderlichen Correcturen 0,0265 g. Nach dem Erhitzen auf 110° wog er 0,0175 g, demnach waren in 1 CC. des Auszuges 0,009 g ätherisches Oel und 0,0175 g Harz etc., das macht in Procenten 4,5 ätherisches Oel und 8,75 Harz etc.

§ 139. Der Siedepunkt der Angelicasäure liegt bei 185°, ihr Schmelzpunkt bei 45°. Methylcrotonsäure siedet bei 198° und schmilzt bei 65°, Crotonsäure resp. bei 160,5° und 16°, Caprinsäure resp. bei 268—270° und bei 30°, Caprylsäure resp. bei 236—237° und 16—16,5°, Oenanthsäure siedet bei 223—224°, Capronsäure bei 204—206°, Baldriansäure bei 175°, Trimethylessigsäure bei 163,7—163,8° (Schmelzp. bei 35,3°—35,5°), Buttersäure bei 157°, Isobuttersäure bei 164—165°, Propionsäure bei 140°, Essigsäure siedet bei 118° (Erstarrungsp. 16,7°), Ameisensäure bei 105°. Diese Differenz der Siedepunkte wird man auch benutzen können, um dort, wo zwei oder mehr solcher Fettsäuren mit einander vorkommen, Trennungen mittelst fractionirter Destillation vorzunehmen.

Andere Mittel zur Trennung mehrerer dieser flüchtigen Säuren sind uns durch die ungleiche Verwandtschaft einzelner derselben gegen Silber etc. und die ungleiche Löslichkeit der betreffenden Salze geboten. Auf dem Wege der fractionirten Fällung mit Silbersalpeter lässt sich z. B. Isobuttersäure, durch die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes (1 : 100) die Acrylsäure, Buttersäure, Essigsäure isoliren u. s. w. Auch die Barium-, Calcium- und Bleisalze einzelner dieser Säuren lassen sich zur Trennung verwerthen. So ist z. B. das Baryumsalz der Caprylsäure erst in 164 Theilen

[1]) Die Belege finden sich in der erwähnten Arbeit Osse's.

kalten Wassers löslich [1]); das Calciumsalz der Ameisensäure ist in absolutem Alkohol unlöslich, das Bleisalz derselben bedarf bei gew. Temperatur 65 Th. Wassers, um gelöst zu werden, das Quecksilberoxydulsalz ca. 500 Th. Durch Erhitzen von Ameisensäure mit Bleioxyd dargestelltes basisches Bleiformiat ist in Alkokol unlöslich [2]), das analog dargestellte basische Bleiacetat nicht (man erhitzt mit dem Bleioxyd bis zum Eintritt alkalischer Reaction, aber nicht länger, weil sonst auch ein in Alkohol unlösliches Acetat entstehen könnte). Auch basisch buttersaures Bleioxyd ist in Alkohol löslich, neutrales und basisches Bleibutyrat aber in kaltem Wasser schwer löslich, weichölig oder salbenartig, ebenso das aus der Lösung buttersaurer Alkalien durch Eisenchlorid gefällte Eisenoxydsalz (Ueberschuss zu vermeiden). Siehe auch § 34.

§ 140. Handelt es sich darum, eine bestimmte Säure zu recognosciren, so kann man dazu die Sättigungscapacität, welche sich durch Titriren mit Normalnatronlauge oder durch Natron-, Baryum-, Blei- oder Silberbestimmung in den entsprechenden Salzen ermitteln lässt, benutzen. Auch die Ermittelung des Krystallwassers in einzelnen dieser Salze kann von Werth sein.

Man kann auch aus den Natriumsalzen durch Destillation mit conc. Schwefelsäure und abs. Alkohol die Aethylester der betreffenden Säure herstellen, welche nicht selten durch charakteristischen Geruch (Essigäther, butter- und baldriansaures Aethyl etc.) ausgezeichnet sind und zu deren Erkennung gleichfalls, wo die Menge dazu ausreicht, Siedepunktsbestimmungen unternommen werden können.

§ 141. Ueber Prüfung von flüchtigen Oelen (§ 27) auf optischem Wege siehe Buignet [3]), Franck [4]) und Flückiger [5]), Symer [6]).

In Bezug auf die Löslichkeit einiger ätherischer Oele in Alkohol habe ich ermittelt, dass, um in jedem Verhältniss mischen zu können, folgende Stärken des Weingeistes nöthig sind: Terpentinöl 96 % Tr., Fichtennadelöl ebenso, Wachholderöl 95 %, Sabinaöl 92%, Citronenöl 97—98%, Bergamottöl 88%, Pomeranzöl 98 %, Kümmelöl 88 %, Pfefferminzöl 86—87 %, Krauseminzöl

---

[1]) Ueber Bestimmung der Baldriansäure siehe Zavatti und Sestini in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 8 p. 388 (1869).

[2]) Barfoed „Lehrbuch der organischen qual. Analyse." Kopenhagen 1880.

[3]) Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. T. 40 p. 252 (1862).

[4]) N. Jahrb. f. Pharm. B. 27 p. 131 (1867) und B. 29 p. 28 (1868). Siehe auch Mierżinski „Die Fabrik. äth. Oele", Berlin 1872 u. Flückigers „Pharm. Chem.," Berlin 1879, wo auch über spec. Gewichte einzelner ätherischer Oele nachzulesen ist.

[5]) Arch. f. Pharm. 3 R. B. 10 p. 193 (1877).

[6]) Pharm. Journ. and Trans. Jg. 1879 p. 150.

86 %, Lavendelöl 88 %, Rosmarinöl 82 %, Majoranöl 82%, Cajeputöl 91 %, Salbeiöl 85 %, Nelkenöl 74 %, Zimmtöl 78 %, Cubebenöl 90 %, Fenchelöl 93 %, Anisöl 93—94 %, Rosenöl ebenso, Melissenöl 90 %. Diese Angaben gelten, wie schon im Texte gesagt wurde, nur für frisches Oel [1]) und für Temperaturen gegen 20—22°.

In Bezug auf Löslichkeit in schwächerem Weingeist fand ich, dass zu klarer Mischung erforderlich waren

bei	Raumtheile	Weingeist von % Tr.	
Zimmtöl	3	65	
Nelkenöl	2,7	60	
Salbeiöl	3,1	65	
Cajeputöl	2,5	65	
Majoranöl	1,45	78	
Rosmarinöl	1,4	78	
Lavendelöl	2,3	65	
Krauseminzöl	2,7	65	
Pfefferminzöl	2,2	70	
Kümmelöl	0,8	84	
Pomeranzenöl	0,9	94	
Bergamottöl	1,15	78	
Citronenöl (dest.)	4	91	
„ (gepresst)	2,8	92	
Sabinaöl	1,3	80	
Wachholderöl	3	93	
Terpentinöl	3,75	92	
Fenchelöl	2,9	85	(bei 21°)
Anisöl	6,3	85	(bei 17,5°).

§ 142. An Farbenreactionen einiger äth. Oele habe ich ermittelt [2]):

Brom, 1:20 in Chloroform gelöst, giebt bei Anwendung von 1 Tropfen Oel und 10—15 Tropfen des Reagens farblose Mischungen, mit Terpentin-, Kümmel-, Citronen-, Coriander-, Cardamomenöl; gelbe mit Bergamott-, Pomeranzen-, Petitgrainsöl; allmälig grüne mit Nelken-, Ingwer-, Lavendel-, Cajeput-, Cascarillaöl; allmälig grünblaue mit Krauseminz-, Wachholder-, Pfeffer-, Galangaöl; grünbraune oder braune

[1]) Neues Repert. f. Pharm. B. 22 p. 1 (1872) u. Pharmac. Journ. and Trans. Vol. 6 (3. Ser.) p. 541, p. 581, p. 641, p. 681 u. p. 721 (1876). Siehe auch Godeffroy u. Ledermann in der Ztschr. d. allgem. Oestr. Apoth.-Ver. Jg. 15 p. 381, p. 397, p. 413, p. 432, p. 447, p. 465, p. 479, p. 494, p. 511, p. 528, p. 544, p. 563, p. 582 u. Jahresber. f. Pharm. Jg. 1877 p. 394.

[2]) Pharm. Journ. and Trans. Vol. 6 p. 681 u. Arch. f. Pharm. 3 R. B. 9 p. 289 (1878). Siehe auch Hager in der Pharm. Ctrbl. Jg. 1870 p. 169, p. 187 u. p. 195, desgl. Flückiger in d. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1870 p. 261.

mit Majoran-, Dill-, Cuminum-, Baldrianöl; allmälig mehr oder minder schön rosa oder rothe, oder rothviolette mit Rosmarin-, Fenchel-, Anis-, Sternanis-, Zimmt-, Muskatnuss-, Thymian-, Pfefferminz-, Myrrha-, Petersilienöl; braunviolette bei Macisöl; blau bis blauviolette bei Cubeben-, Copaiva-, Amomum-, Lorbeer-, Sandelholz-, Calmusöl; orange bei Camphor, Zittwersamen-, Cedernholzöl.

Unreines Chloralhydrat[1]). Bei Anwendung von 2 Tropfen desselben auf 1 Tropfen Oel giebt es mit manchen Oelen ziemlich ähnliche Färbungen wie das vorige Reagens. Abweichend ist das Verhalten gegen Citronen- und Bergamottöl, die es röthlich, Nelkenöl, welches es beim Erwärmen roth färbt, Macisöl (schön rosaroth), Pfefferöl (rothviolett), Copaivaöl (dunkelgrün), Baldrianöl (grünlich), Cuminumöl (schön grün), Zimmtöl (grün, violett gesäumt), Myrrhaöl (violettroth).

Alkoholische Salzsäure wirkt verschieden, je nachdem man den Alkohol völlig mit Chlorwasserstoff sättigt oder eine nur z. Th. gesättigte Lösung anwendet. Im Ganzen ist letztere vorzuziehen, weil die Färbungen langsamer aber reiner beobachtet werden. Mit verdünnter alkoholischer Salzsäure, von welcher auf je 1 Tropfen Oel 15—20 Tropfen verwendet werden, mischt sich farblos Terpentin-, Kümmel-, Coriander-, Cardamomenöl (mit conc. kirschroth), Nelken-, Rosmarinöl (mit conc. tief kirschroth); gelb färbt sich Bergamottöl (mit conc. orange bis olivengrün), Macisöl (mit conc. rothbraun), Dillöl (mit conc. kirschroth), Pomeranzen-, Cuminumöl (mit conc. tiefviolett); braunroth Cascarilla-, Lavendel-, Majoran-, Cina- und Wachholderöl (mit conc. roth); rosa bis tiefroth oder rothviolett Cubeben-, Pfeffer-, Copaiva-, Cedernholz-, Zimmt-, Muskat-, Thymian-, Lorbeer-, Calmus-, Myrrhaöl; roth, dann blau Pfefferminzöl.

Concentrirte Schwefelsäure (2—3 Tropfen auf je 1 Tropfen Oel) färbt sich mit den meisten Oelen gelb, braun und häufig zuletzt schön roth; letztere Färbung wird namentlich bei Kümmel-, Krauseminz-, Majoran-, Sternanis-, Macis-, Dill-, Wachholderbeer-, Cubeben-, Copaiva-, Salbei-, Gaulteria-, Lavendel-, Amomum-, Cascarilla-, Muskat-, Thymian-, Sandel-, Pfefferminz-, Myrrha-, Petersilienöl beobachtet. Violett werden schliesslich

---

[1]) Die Anwendung dieses Reagens, von welchem bekanntlich Hehn zuerst nachgewiesen, dass es Pfefferminzöl johannisbeerroth färbe, ist nicht ohne Bedenken, weil immer noch nicht bekannt geworden, welche Verunreinigung die Farbenreactionen giebt und weil man deshalb das Reagens nicht von constanter Zusammensetzung bereiten kann. Ein recht wirksames Reagens erhält man meistens, wenn man etwa 100 CC. Alkohol mit Chlor sättigt, die Salzsäure theilweise abdestillirt, mit Schwefelsäure mengt und das abgeschiedene Metachloral destillirt. Bei längerem Aufbewahren verliert das Reagens an Wirksamkeit.

Cardamomen-, Nelken-, Fenchel-, Anis-, Cajeput-, Lorbeeröl; grün und blau Zimmtöl.

Mischt man 1 Tropfen des Oeles mit 1 CC. Chloroform und giebt 2 Tropfen Schwefelsäure hinzu, so werden ziemlich ähnliche Färbungen erhalten [1]) und die entstehenden Farbstoffe lösen sich z. Th. in Chloroform auf.

Fröhde's Reagens [2]), in derselben Weise wie Schwefelsäure verwendet, wirkt ähnlich, giebt aber die Färbungen häufig schneller und reiner.

Mischt man Schwefelsäure mit $^1/_6$ Vol. einer 5procentigen wässrigen Lösung von Eisenchlorid und verwendet diese Mischung wie reine Schwefelsäure, so giebt sie, namentlich wenn das Oel in Chloroformlösung angewendet wird (siehe oben), bei einzelnen Oelen recht charakteristische Färbungen, welche namentlich an dem über der Säure stehenden Chloroform deutlich beobachtet werden. Dieses erscheint nach längerer Zeit farblos bei Pulegium-, Petersilien-, Coriander-, Fenchel- und Anisöl (die Säure kirschroth), Sabina-, Terpentinöl; roth bei Ledum-, Pfefferminzöl; violett bis blauviolett bei Ledumcamphor-, Thymian-, Cajeput-, Galanga-, Pfeffer-, Cubeben-, Copaiva-, Wachholderöl; grün oder blaugrün bei Serpyllum-, Majoran-, Rosmarin-, Kümmel-, Dill-, Muskatnuss-, Nelken-, Cina-, Zimmtöl; olivengrün bei Bergamottöl.

Rauchende Salpetersäure (5 Tropfen auf 1 Tropfen Oel) ist namentlich für Macis- und Muskatnussöl (blut- bis kirschroth), Cubebenöl (grün), Copaivaöl (blauviolett), Gaulteriaöl (kirschroth), Zimmtöl (carminroth), Myrrhaöl (violettroth), Pimentöl (blutroth), Pulegiumöl (violett) charakteristisch.

Pikrinsäure, wenn man 0,05 g ihres Pulvers mit 5 bis 6 Tropfen der Oele zusammenbringt, wird von einigen schon in der Kälte leicht gelöst (Kümmel-, Cardamom-, Nelken-, Rosmarin-, Krauseminz-, Majoran-, Anis-, Sternanis-, Dill-, Baldrian-, Cuminum-, Gaulteria-, Zimmt-, Kalmusöl), von anderen erst in der Wärme. Einige dieser Lösungen setzen nach einiger Zeit Krystalle ab (Terpentin-, Citronen-, Bergamott-, Majoran-, Macis-, Dill-, Galanga-, Pomeranzen-, Cina-, Baldrian-, Cedern-, Lavendel-, Cajeput-, Muskatnuss-, Thymian-, Lorbeer-, Sandelöl), andere nehmen mit der Zeit charakteristische Färbungen an. So wird z. B. Krauseminzöl olivengrün; Nelken-, Majoran-, Anis-, Sternanis-, Macis- und Muskatnuss-, Zimmt-, Cuminum-, Amomum-, Thymianöl orange; Fenchelöl blutroth; Dill-, Cascarilla- und Galangaöl braun; Cinaöl rothbraun; Kalmusöl tiefbraun; Pfefferminzöl beim Erwärmen tief grasgrün; Myrrhaöl blutroth.

---

[1]) Nicht wenn man statt Chloroform Petroläther benutzt.

[2]) 1 CC. conc. Schwefelsäure mit 1 cg molybdansäuren Natrons.

Schwefelsäure und Salpetersäure räth Flückiger[1]) auf eine Schwefelkohlenstofflösung der äth. Oele (1 : 15) wirken zu lassen. Er beobachtete z. B. mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. unter diesen Umständen beim Baldrianöl grüne Färbung des Schwefelkohlenstoffs und rothe der Säure, mit einem Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure blaue Färbung. Das Oel des Gurjunbalsams verhielt sich bei seinen Versuchen ähnlich und Cubebenöl wurde mit einem Gemische beider Säuren gleichfalls blau.

Jod zeigt, wenn man es in Substanz mit äth. Oelen zusammenbringt, ein ziemlich ungleiches Verhalten. Auf einzelne, namentlich Terpene der Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$, wirkt es äusserst energisch, so dass starke Erhitzung und selbst Lichterscheinungen (Fulminiren) eintreten. Andere Oele lösen das Jod, ohne dass derartiges wahrgenommen wird. Auch Chromsäure bewirkt beim Zusammenkommen mit einzelnen Oelen starke, explosionsartige Reactionen. Beim Mischen mit alkoholischer Lösung von Schwefelammonium geben einige sauerstoffhaltige Oele (Carvol des Kümmelöles) krystallinische Sulfhydrate, aus denen das Oel durch Kalihydrat wieder rein abgeschieden werden kann[2]). Leitet man Salzsäuregas in einzelne äth. Oele, so erhält man nicht selten Chlorhydrate, welche z. Th. krystallinisch, z. Th. flüssig sind und welche gleichfalls dazu benutzt werden können, das betr. Oel zu charakterisiren. Auch die Atomgruppe N O Cl kann sich mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen der Terpenreihe zu krystallinischen Producten ($C^{10}H^{16}NOCl$.) vereinigen, so dass man nach Tilden[3]) auch diese Reaction zur Unterscheidung äth. Oele benutzen kann. Krystallinische Combinationen erhielt Tilden z. B. aus französischem und amerikanischem Terpentinöl, Wachholderöl, Salbeiöl, Kümmelöl, Pomeranzen-, Bergamott- und Citronenöl.

Ueber die Unterscheidung äth. Oele mit Hülfe der durch Auffallen derselben auf Wasser entstehenden Cohäsionsfiguren siehe Kate Kraft[4]) und Tomlinson[5]).

§ 143. Der nachstehend (Fig. 6 p. 122) abgebildete Linnemann'sche Dephlegmatorapparat[6]), welcher bei fractionirter Destillation von Oelgemengen (§ 30) gute Dienste leistet, besteht aus einer etwa 40 cm langen Röhre *A* von 1 cm Durchm., welcher in einer Höhe von ca. 320 mm ein seitliches Rohr *B* angeschmolzen ist, welches mit der erstern Röhre einen Winkel von etwa 80° bildet und mit einem Kühlapparate verbunden werden kann. Unmittelbar unter

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1870 p. 261.
[2]) Vergl. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1867 p. 468.
[3]) Pharm. Journ. and Trans. Vol. 8 p. 188 (1877).
[4]) ibid. 3. Ser. Vol. 5 p. 242 (1874).
[5]) ibid. p. 280.
[6]) Annal. der Chem. u. Pharm. B. 160 p. 195 (1872).

dieser Stelle ist die Röhre *A* kugelig erweitert; zwei andere kugelige Erweiterungen finden sich weiter unten, etwa in einer Höhe von ca. 20 und 25 cm. Ein von oben in die Röhre eingeführtes Thermometer wird so angebracht, dass seine Kugel bis in die obere bauchige Erweiterung *C* reicht. In den unteren Theil der Röhre bringt man ca. 8 fingerhutförmig gepresste Stücke vom Platindrahtnetz *D*, welche dazu bestimmt sind, die sich verdichtenden schwerer siedenden Antheile der destillirenden Flüssigkeit zurückzuhalten, so dass die Dämpfe der leichter flüchtigen Antheile gewissermassen durch erstere gewaschen werden. Für einzelne Zwecke lassen sich auch kleinere derartige Apparate von 30 und 25 cm Höhe anwenden.

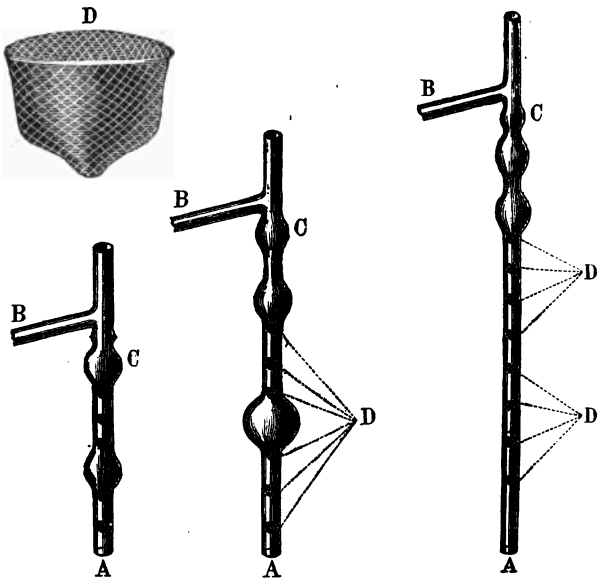


Fig. 6.

Für fractionirte Destillationen im luftverdünnten Raum hat Thörner den in Fig. 7 abgebildeten Apparat empfohlen, der wohl ohne weiteren Commentar verständlich ist[1]).

§ 144. Diejenigen, welche über einige in praxi durch unterbrochene Destillation ausgeführte Analysen äth. Oele nachlesen möchten, verweise ich auf die Untersuchung des Eucalyptusöles von Faust und Homeyer[2]), des Petersilienöles von Gerichten[3]), des

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. B. 9 p. 1868 (1876). Siehe auch Bevan in den Chem. News Vol. 38 p. 183 (1879).
[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. B. 7 p. 63 und p. 1429 (1874).
[3]) ib. B. 9 p. 258 u. p. 1477 (1876).

Salbeiöles von Muir u. Sagiura[1]). Als Untersuchungen äth. Oele, bei welchen auch die begleitenden Fettsäuren berücksichtigt wurden, nenne ich diejenigen des Dillöles von Nietzky[2]) und diejenige des Baldrianöles von Bruylants (s. später), diejenige des Arnicaöles von Sigel[3]). Ester wurden u. A. von Renesse im Oel der Pastinaca sativa gefunden[4]), desgl. von Möslinger in den Früchten des Heracleum spondylium[5]). Aldehydische Bestandtheile berücksichtigt die Arbeit Bruylants über Rainfarnöl[6]).

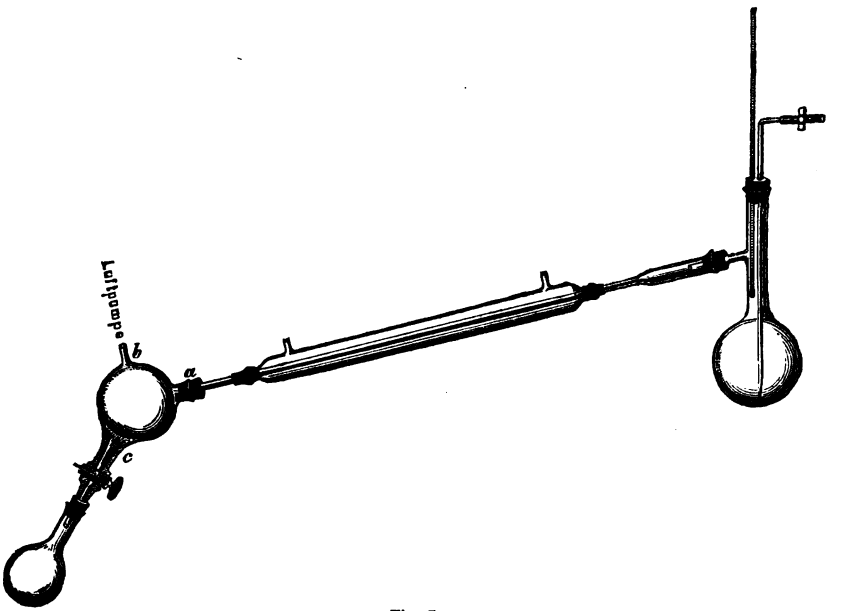


Fig. 7.

Harze, Antrachinonabkömmlinge, Bitterstoffe etc.

§ 145. Ueber die Harzsäuren des Fichtenharzes und einige Momente, welche bei ihrer Bestimmung verwerthbar sind, ist bereits in § 131 die Rede gewesen. Zur Vervollständigung

[1]) Pharm. Journ. and Trans. 3 Ser. Vol. 7 p. 265 (1876) u. Vol 8 p. 191 (1877).

[2]) Arch. f. Pharm. 3 R. B. 4 p. 307 (1874).

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 170 p. 345 (1873).

[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 161 p. 80 (1873) und B. 171 p. 380 (1874).

[5]) Ber. d. d. Chem. Ges. B. 9 p. 998. Siehe auch Zincke Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 152 p. 1 (1869) und Ber. d. d. Chem. Ges. B. 4. p. 822 (1871), desgl. Gutzeit „Ueber das Vorkommen des Aethylalkohols im Pflanzenreiche". Jena Dufft 1875.

[6]) Ber. d. d. Chem. Ges. Jg. 11 p. 449 (1878).

des dort Gesagten bemerke ich noch, dass die Abietinsäure[1]) in blättrigen Krystallen auftritt, welche bei 129° erweichen und bei 144° schmelzen. Sie löst sich in Weingeist und Aether leicht auf, giebt bei längerem Erhitzen Wasser ab und wandelt sich in das Anhydrid um. Letzteres, welches bei längerer Einwirkung 70procentigen Alkohols wieder in Abietinsäure umgewandelt wird und welches schon früher unter dem Namen Pininsäure bekannt war, ist in abs. Alkohol löslich und giebt beim Verdunsten dieser Lösung keine Krystalle. Abietinsäure giebt mit den meisten Basen Salze.

Die Pimarsäure aus dem Pinus Pinaster bildet körnige Krystallisationen, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und Aether löslich, bei 149° schmelzend. In den meisten Eigenschaften gleicht die Pimarsäure der Abietinsäure, unterscheidet sich von derselben aber durch bitteren Geschmack.

Ueber die Podocarpinsäure siehe Oudemans[2]), über Gardenin Stenhouse und Groves[3]), über die Blattsäure (Acide phyllique) Bougarel[4]).

Bei der Isolirung von Harzsäuren kann man sich häufiger mit Erfolg einer der folgenden Methoden bedienen:

a) Successive Behandlung mit Weingeist von verschiedener Concentration, zuletzt Abscheidung mit Wasser und Ausschütteln mit Aether. Hiebei bemerkt man in der Regel, dass Harzsäuren leichter in verdünntem Weingeist löslich sind als die begleitenden Harzanhydride, Wachs etc. Nach dieser Methode habe ich z. B. die Mongumosäure aus einer von Madagascar importirten Rinde isolirt[5]). Der Rückstand ihres Aetherauszuges wurde mit Weingeist von 85 % Tr. behandelt, welcher Wachs ungelöst liess. Nach Verdunsten der Spirituslösung wurde in Weingeist mit 50 % aufgenommen, welcher etwas braunes Harz zurückliess, der Weingeistauszug wurde mit Aether und so viel Wasser gemengt, dass sich ersteres gut abschied, dann geschüttelt. Unter diesen Umständen ging alle Mongumosäure in Aether über, namentlich wenn man noch einige Tropfen Essig- oder Salzsäure zusetzte.

---

[1]) Was man früher Sylvinsäure nannte, betrachtet Maly als unreine Abietinsäure, Duvernoy glaubt in ihr eine modificirte Pimarsäure vor sich zu haben.

[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. Jg. 6 p. 1122 und Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 170 p. 213.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 200 p. 311 (1880).

[4]) Union pharm. Vol. 18 p. 262 (1877). Einer Substanz, wie sie unter obigem Namen hier beschrieben wird, begegnet man sehr häufig bei der Analyse krautartiger und lederartiger Blätter. Sie löst sich in siedendem Alkohol, scheidet sich beim Eindampfen und Abkühlen dieser Lösungen erst nach dem Wachs aus, ist in Wasser und Glycerin schwer löslich, löslich in Aether und in Chloroform, krystallisirt in farblosen schuppigen Krystallen, wird von warmer Kalilauge aufgenommen, durch Kaliüberschuss wieder gefällt.

[5]) Pharm. Journ. and Trans. 3 Ser. Vol. 9 p. 816 (1879).

Nach Verdunsten des abgehobenen Aethers hinterblieb die Mongumosäure.

b) Behandlung des Harzgemenges mit Lösungen von Natron- oder Kalihydrat in verdünntem Weingeist und Abscheidung der Säure durch Essig- oder Salzsäure, eventuell, wenn das Harz in zu feiner Vertheilung vorliegt und nicht abfiltrirt werden kann, Ausschütteln mit Aether. Nach dieser Methode habe ich z. B. die Trennung der Päoniaharzsäure bewerkstelligt[1]): Der in siedendem 85 procentigen Alkohol lösliche Antheil des Harzgemenges wurde in dieser Lösung eine Zeitlang bei 0° aufbewahrt, um kleine Mengen eines mit aufgenommenen Anhydrides wieder abzuscheiden, dann filtrirt und durch so viel Wasser, dass die Concentration eines 50 procentigen Weingeistes resultirte, wieder gefällt. Die Masse wurde dann in einer verdünnten Lösung von Natronhydrat in 50 procentigem Weingeist wieder aufgelöst, aus dieser Solution durch Salz- oder Essigsäure gefällt, schliesslich in weingeistiger Lösung mit Thierkohle entfärbt. Soll diese Methode benutzt werden, so muss durch Vorversuche mit kleinen Mengen Harz jedesmal die geeignete Concentration des Weingeistes erprobt werden.

c) Behandlung des Harzgemenges mit wässriger Lösung von Kali- oder Natronhydrat. Für den Fall, dass letztere einen Theil der Harze aufgenommen hätte, lassen sich diese meistens durch Uebersättigen mit Salz- oder Essigsäure wiederum abscheiden. (Vergl. übrigens auch § 45[2]). Es wird ferner nicht selten möglich sein, durch Zumischen von Salzen des Silbers, Bleies, Baryums, Calciums etc. zu der Alkalilösung aus dem hier vorliegenden löslichen Alkalisalze der Harzsäure schwer- oder unlösliche Präcipitate zu erlangen, in denen diese an die obengenannten Metalle gebunden ist. Namentlich in Fällen, wo man erwarten kann, dass mehrere Harzsäuren oder ein Gemenge von Harzsäure mit sonstigen in Alkalilauge löslichen Harzsubstanzen vorliege, kann diese Methode mitunter mit Erfolg benutzt werden. Es wird hier entweder gelingen durch fractionirte Fällung nach und nach alle vorhandenen Harzsubstanzen niederzuschlagen, so dass diese aus den verschiedenen Fractionen isolirt werden können. Oder man wird durch einzelne der bezeichneten

[1]) Vergl. Arch. f. Pharm. 3. Ser. B. 9 p. 426 (1879).

[2]) Durch diese Methode würde man auch z. B. das Chrysin, welches Piccard in Pappelknospen aufgefunden hat, isoliren können (vergl. Ber. d. d. Chem. Ges. B. 6 p. 884 — 1873). Dasselbe wird durch Säuren gelb gefällt, ist ziemlich schwerlöslich in Aether u. Alkohol, fast unlöslich in Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin. Durch letztere Flüssigkeit lässt sich beim Erwärmen sog. Tectochrysin ausziehen. In alkoholischer Lösung, wir Chrysin durch Eisenchlorid violett gefärbt und durch Bleizucker gelb gefällt. Letzterer Niederschlag ist im Ueberschuss von Bleiacetat, auch in Eisessig löslich.

Fällungsmittel nur eine derselben niederschlagen, während die übrigen in Lösung bleiben, oder man wird endlich zwar verschiedene Harzsubstanzen präcipitiren, jedoch so, dass die Präcipitate ein ungleiches Verhalten gegen Lösungsmittel, resp. gegen zersetzende Substanzen wie Kohlensäure etc. zeigen. Ein derartiger Fall lag z. B. Hirschsohn bei seiner auf meine Veranlassung ausgeführten Untersuchung des Galbanums vor[1]). Der eigentliche Harzantheil dieser Drogue wurde mit Natronlauge digerirt und der filtrirte Auszug mit Chlorbaryum versetzt, so lange dadurch ein Niederschlag entstand. Der getrocknete Baryumniederschlag gab an kochenden Weingeist von 95 % einen grösseren Antheil ab, welcher sich beim Erkalten grossentheils wieder abschied und, dann gesammelt, nur 1,07 % Baryt enthielt. Dieser Antheil ist entweder überhaupt nicht als Baryumsalz, also als freie Säure, mit den später zu erwähnenden Salzen niedergeschlagen worden, oder er ist ursprünglich als Baryumverbindung gefällt, aber bereits durch siedenden Weingeist in Säure und Base zerlegt worden. In der weingeistigen Lösung fand sich weiter eine Harzsäure, welche theils beim Einleiten von Kohlensäure mit dem Baryumcarbonat niederfiel, theils später durch Zusatz von etwas Wasser in Form asbestartiger kryst. Massen präcipitirt wurde. Durch Kochen des getrockneten Niederschlages mit Alkohol von 95 % konnte sie aufgenommen werden. Wurde, als Kohlensäure keine weitere Veränderung bewirkte, die vom Baryumcarbonat etc. getrennte Flüssigkeit mit Salzsäure behandelt, so gab auch diese noch einen flockigen Niederschlag, welcher sich auch in Ammoniakflüssigkeit lösen liess. Ausser diesen 3 Harzsubstanzen war eine vierte aus Natronlösung durch Baryumchlorid nicht gefällt, sie konnte durch Kohlensäure aus dem Filtrate des Baryumniederschlages präcipitirt werden.

Sollte man fractionirte Fällungen etwa mit Silber- oder Bleisalz versuchen wollen, so wird man namentlich auf die Menge des Metalles in den einzelnen Niederschlägen und auf die Schmelzpunkte der aus den letzteren durch Salzsäure und folgende Behandlung mit einem geeigneten Lösungsmittel isolirten Harzsubstanzen zu achten haben. Der Silbergehalt der betr. Verbindungen, ebenso der Schmelzpunkt derselben kann häufig benutzt werden, um bestimmte Säuren zu recognosciren.

d) Man kann endlich auch Harzgemenge direct in Weingeist lösen und aus dieser Solution durch successiven Zusatz von alkoholischer Bleiacetatlösung und jedesmaliges Filtriren, Auswaschen und Zersetzen des Niederschlages die einzelnen Harzsubstanzen von einander trennen.

§ 146. Die Untersuchung der im Handel vorkommenden Harze und

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1875 p. 225, p. 257, p. 289, p. 321, p. 353 und p. 385.

Gummiharze, bei welcher es sich ja in der Regel um Gemenge von äth. Oelen, verschiedene Harzsubstanzen und häufig noch Schleim, Zucker etc. handelt, hat Hirschsohn auf meine Veranlassung zum Gegenstand seiner Studien gemacht[1]). Von Resultaten dieser Arbeit will ich hier folgende recapituliren:

1) Um die Menge des in einem Harze oder Gummiharze vorhandenen äth. Oeles zu ermitteln, kann Petroläther als Lösungsmittel verwendet werden (§§ 9, 22, 23 und 138). Es wird aber stets, wie schon an anderer Stelle bemerkt ist, ein Theil der Harzsubstanz mit in Lösung gehen und es muss deshalb, nachdem bei gewöhnlicher Temperatur constantes Gewicht des Verdunstungsrückstandes eingetreten ist, dieser auch noch nach dem Erhitzen auf 110—120° gewogen werden, um aus der Gewichtsdifferenz der beiden Wägungen die eigentliche Oelmenge zu berechnen. Die Menge der in Petroläther übergehenden Harze[2]), über welche das Gewicht des bei 120° erhitzten Rückstandes einen Ausweis giebt, kann mitunter bei der Werthbestimmung verschiedener Sorten einer Harzdrogue, häufig auch zur Nachweisung von Verfälschungen benutzt werden (Copal ist um so besser, je weniger nichtflüchtige Bestandtheile desselben in Petroläther übergehen). Die durch Petroläther extrahirten Massen (Oel und Harz) können nicht selten zu Farbenreactionen dienen, die mit den in § 142 erwähnten Reagentien ausgeführt werden.

2) Nach Extraction mit Petroläther wird der unlösliche Rückstand mit Aether behandelt und auch die Menge der in Aether löslichen Substanz bestimmt. Es ist dabei zu berücksichtigen, ob alle harzigen Substanzen, soweit sie in Petroläther unlöslich waren, durch Aether aufgenommen werden, oder ob auch noch ein Antheil derselben für eine spätere Behandlung mit Alkohol bleibt. Bei Gummiharzen wird natürlich immer ein in Aether unlöslicher Rest bleiben, in welchem Zucker, Schleim, Salze etc. vorliegen. Auch mit den Aetherauszügen kann man ferner die ersterwähnten Farbenreactionen anzustellen versuchen, desgl. prüfen, ob sie sich mit Alkohol klar mischen oder mit demselben Niederschläge geben.

3) Eine Bestimmung der in Alkohol löslichen Substanzen nebst qual. Untersuchung dieses Auszuges — sowohl des aus dem in Aether unlöslichen Antheile der Drogue, wie des aus einer neuen Probe der Drogue bereiteten — kann gleichfalls von Werth sein. Handelt es sich um Gummiharze, so wird Alkohol aus dem in

---

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1875 (a. a. O.), Jg. 1877 p. 1, p. 33, p. 65 u. 97, Beitr. z. Chem. der wichtigeren Harze, Gummiharze und Balsame. Diss. Dorpat. 1877. Arch. f. Pharm. 3 R. B. 7 p. 481, B. 8 p. 54, p. 152, p. 247, p. 312 u. p. 434 (1877), ib. B. 10 (1878) p. 288 u. p. 514, Pharm. Journ. and Trans. Vol. 10 p. 561 und p. 606 (1880).

[2]) Man mengt zunächst die Drogue mit Glaspulver, zerreibt so fein wie möglich und extrahirt dann mit dem Petroläther.

Aether unlöslichen Theile namentlich Zucker in Lösung bringen (§§ 70, 83 ff. und 200 ff.). Hat man einen Theil des Harzes direct mit Alkohol ausgezogen, so prüfe man diesen darauf, ob er auf Zusatz von Aetzammoniak, oder von alkoholischer Bleiacetatlösung oder Aether getrübt werde.

4) Bei Gummiharzen würde nach der Alkoholbehandlung Wasser namentlich den Schleim (§§ 73 ff. und 193 ff.) und einzelne Salze in Lösung bringen und der Wasserauszug zur Untersuchung dieser Gelegenheit bieten. Man achte auch auf in Wasser aufquellenden Schleim (§§ 103 und 193 ff.).

5) Wichtig kann auch eine Untersuchung des ganzen Harzes mit Chloroform und Aether werden. Ob sich dasselbe völlig oder nur theilweise in diesen Flüssigkeiten löst. Ebenso ist das Verhalten gegen eine kaltgesättigte wässrige Lösung von Natriumcarbonat zu prüfen. Ob dieselbe Harzbestandtheile löst oder nicht, ob sie durch diese gefärbt wird, ob sie Zimmtsäure aufgenommen hat, die durch Kaliumhypermanganat (§ 26) erkannt wird etc.

6) Zur qualitativen Unterscheidung der wichtigeren Harze, Gummiharze und Balsame hat Hirschsohn folgenden Gang der Untersuchung aufgestellt:

$\times$ Chloroform löst vollkommen.

$\times\times$ Aether löst vollkommen.

Die ätherische Lösung wird nach Zusatz von Alkohol trübe.

I. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Trübung, welche beim Kochen verschwindet. Chloralreagens färbt den Balsam zuerst gelblich, welche Färbung allmälig in rothviolett übergeht.

Canadabalsam.

II. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Trübung.

A. Die Drogue ist flüssig und giebt mit einem gleichen Volumen Petroleumäther eine klare Mischung. Jodlösung wird sofort entfärbt unter Abscheidung von braunen Flocken.

a) Bromlösung färbt die Chloroformlösung gelblich, dann violett und blau.

Copaivabalsam von Maranham.

b) Bromlösung giebt keine Färbung.

Copaivabalsam von Para.

c) Bromlösung färbt grünlich gelb.

Copaivabalsam.

B. Die Drogue ist fest und löst sich nur zum Theil in Petroleumäther. Jodlösung färbt roth violett. Natroncarbonatlösung löst die Drogue nicht.

Mastix (gewöhnliche Handelssorte).

××× Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung.

I. Alkohol löst vollkommen.

A. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blau.

a) Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag. Schwefelsäure löst die Drogue mit kirschrother Farbe. Bromlösung färbt blau.

Guajacharz.

b) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe. Bromlösung färbt gelb.

Caranna[1]).

(vielleicht Bourbon-Tacamahac von Calophyllum Tacamahac).

B. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung bräunlich oder grünlich.

a) Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst.

aa) Natroncarbonatlösung löst zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur.

1) Chloralreagens färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gelblich, in blaugerändertes Rothviolett übergehend.

2) Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine trübe Mischung.

Venet. Terpentin.

Olibanum silvestre etc.

2) Ammoniakflüssigkeit giebt eine blaue Mischung.

Colophonium.

1) Chloralreagens färbt allmälig grün in blaugerändertes Rothviolett übergehend.

2) Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine trübe Mischung.

Terebinth. commun.

2) Ammoniakflüssigkeit giebt eine klare Mischung.

Resina alba. Galipot etc.

bb) Natroncarbonatlösung löst nicht oder nur sehr geringe Mengen.

1) Petroleumätherauszug farblos. Chloralreagens färbt nicht oder sehr schwach grünlich.

Mastix von Bombay.

---

[1]) Siehe Arch. d. Pharm. B. 11 p. 248 (1878).

1) Petroleumätherauszug gefärbt und zwar:
2) dunkelbraun. Chloralreagens löst den Rückstand mit brauner Farbe.

Maniharz.

2) gelblich oder grünlich. Chloralreagens färbt allmälig missfarben blauviolett.

Caranna.

2) gelblich. Chloralreagens färbt prachtvoll violett, ebenso Bromlösung.

Caranna [1]).

b) Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen löst.
aa) Bromlösung färbt roth.

Peruvianisches Guajacharz.

bb) Bromlösung färbt nicht.

Mastix von Alexandria.

c) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Ammoniak giebt eine trübe Mischung.

Drachenblut (v. Calamus?).

II. Alkohol löst unvollkommen.
A. Bleiacetat giebt einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nicht löst. Chloralreagens färbt allmälig indigoblau.

Harz von Eupatorium meliodoratum [2]).

B. Bleiacetat giebt eine Trübung, welche beim Erwärmen verschwindet. Die Drogue ist flüssig.
a) Bromlösung färbt erst gelblich, rasch in Violett und Blau übergehend.
aa) Die Petroleumäthermischung, mit dem 3 fachen Volumen Petroleumäther versetzt, wird trübe.

Brasil. Copaivabalsam.

bb) Die Petroleumätherlösung giebt mit mehr Petroleumäther eine klare Mischung.

Copaivabalsam von den Antillen.

b) Bromlösung wird entfärbt.

Brasil. Copaivabalsam.

C. Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Die Drogue ist fest und deutlich krystallinisch. Natroncarbonat löst auch beim Kochen nicht.

---

[1]) Archiv f. Pharm. 1877 B. 211 p. 298.
[2]) Archiv f. Pharm. 1877 B. 211 p. 316.

a) Bromlösung färbt allmälig grün.
aa) Salzsäure-Alkohol färbt violett oder blau.

Elemi (Neu-Guineaharz?).

bb) Salzsäure-Alkohol färbt braun.

Elemi (als Kikekunemalo bezeichnet).

b) Bromlösung färbt violett.

Elemi (als Caranna von Venezuela bezeichnet).

c) Bromlösung färbt nicht.

Elemi von Amyris elemifera Royal.

$\times\times$ Aether löst unvollkommen.
$\times\times\times$ Alkohol löst vollkommen.

I. Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges kirschroth. Die Drogue enthält keine Zimmtsäure.

Benzoë von Siam.

II. Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges nicht oder schwach hellbraun. Enthält Zimmtsäure.

Benzoë von Sumatra.

III. Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gelbbraun in Rothviolett übergehend.

Schwarzer Perubalsam.

$\times\times\times$ Alkohol löst unvollkommen.

I. Eisenchlorid giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich weder beim Kochen noch in Aether löst. Aether-Alkohol löst vollkommen.

Brasil. Copal.

II. Eisenchlorid giebt entweder keine oder eine geringe Trübung, die beim Kochen verschwindet.

A. die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine trübe Mischung.
a) Salzsäure-Alkohol färbt sich bräunlich.
aa) Jodlösung, dem Petroleumätherauszuge zugefügt, wird braun unter Abscheidung von Flocken.
1) Chloralreagens färbt allmälig dunkelgrün.

Dammara viridis.

1) Chloralreagens färbt sehr schwach grünlich.

Dammara indica.

bb) Jodlösung wird roth oder nicht verändert, Chloralreagens schwach grünlich.

Dammara marmorata.

b) Salzsäure-Alkohol färbt sich ziegelroth. Chloralreagens färbt kirschroth in Violett.

Weisser Perubalsam.

B. Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung:
a) Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine klare Mischung. Bromlösung färbt blau.

Harz von Ceradia furcata.

b) Ammoniakflüssigkeit giebt eine trübe Mischung. Bromlösung färbt grünlich.

Mekkabalsam.

× Chloroform löst unvollkommen oder nicht.
×× Aether löst vollkommen.
××× Die ätherische Lösung ist roth gefärbt. Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine klare Mischung.

Drachenblut von Pterocarpus Draco.

×××× Die ätherische Lösung ist gelblich oder farblos.
I. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat keinen Niederschlag. Salzsäure-Alkohol färbt sich hellrosa.

Harz von Podocarpus cupressinus var. imbricat.

II. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst. Salzsäure-Alkohol färbt braun.

Sandarak.

×× Aether löst unvollkommen.
××× Eisenchlorid giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich weder beim Erwärmen, noch in Aether löst.
A. Natroncarbonatlösung giebt mit der Drogue einen carminroth oder violett gefärbten Auszug.

Gummilack von Sonora.

B. Der Natroncarbonatauszug ist entweder farblos oder gelblich gefärbt.
a) Aether-Alkohol löst vollkommen.
aa) Die ätherische Lösung, mit dem 3—4 fachen Volumen Alkohol versetzt, wird trübe.
1) Bromlösung färbt allmälig grün.

Brasilianischer Copal vom Amazonenstrome.

1) Bromlösung färbt bräunlich.

Copal von Loango.

bb) Die ätherische Lösung bleibt auch nach Zusatz von 3—4 Vol. Alkohol klar.

1) Eine Mischung aus 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Ammoniakflüssigkeit löst das Harz vollkommen zu einer klaren Lösung.
2) Wässrige Ammoniakflüssigkeit löst, namentlich beim Erwärmen, das Harz vollkommen zu einer klaren Lösung.

Harter Manilla-Copal.

2) Ammoniakflüssigkeit löst zum Theil oder das Harz quillt auf.
3) Ammoniakflüssigkeit löst bis auf einen weissen pulverförmigen Rückstand.

Copal (No. 52. 70 Arch. d. Pharm. B. 210 S. 494 u. 496, 1877).

3) Ammoniakflüssigkeit macht das Harz aufquellen und giebt eine gallertartige Mischung.

Weisser afrikanischer Kugelcopal von Angola.

1) Die Mischung aus Alkohol und Ammoniak löst unvollkommen.
2) Ammoniakflüssigkeit löst das Harz entweder bis auf einen weissen pulverförmigen Rückstand oder giebt eine milchig trübe Lösung.
3) Bromlösung fällt Harz in Klumpen.

Kowrie-Copal.

3) Bromlösung fällt allmälig grün.

Akra-Copal.

3) Bromlösung färbt bräunlich oder entfärbt sich.

Weicher Manilla-Copal.

2) Ammoniakflüssigkeit macht das Harz aufquellen und bildet eine durchscheinende gallertartige Mischung.

Copal (No. 68, 69, 85, 86 wie oben).

b) Aether-Alkohol löst unvollkommen.
aa) Die ätherische Lösung giebt mit dem 3- bis 4fachen Vol. Alkohol eine trübe Mischung.

Gaboon-Copal.

bb) Die ätherische Lösung bleibt auch nach Zusatz von 3—4 Vol. Alkohol klar.
1) Die Alkohol-Ammoniakmischung löst zum grössten Theil zu einer weissen milchartigen Flüssigkeit. Bromlösung färbt rothbraun.

Kiesel-Copal.

1) Alkohol-Ammoniak giebt dem Harze eine durchscheinende Gallerte.

2) Bromlösung färbt allmälig roth.

Sierra Leona- oder Glas-Copal.

2) Bromlösung färbt gelblich oder grünlich braun.

Benin-Copal.
Rother Angola-Copal.
Zanzibar-Copal.
Mozambique-Copal.
Benguela-Copal.
Madagascar-Copal.

××× Eisenchlorid giebt keinen Niederschlag.

A) Die alkoholische Lösung giebt mit Ammoniakflüssigkeit eine klare Mischung.

a) Die ätherische Lösung, mit Alkohol versetzt, wird trübe. Bromlösung färbt blau.

Harz von Euryops multifidus Decandolle.

b) Die ätherische Lösung wird mit Alkohol klar.

aa) Alkohol löst vollkommen. Eisenchlorid färbt dunkelbraun-schwarz. Ammoniakflüssigkeit giebt eine klare Mischung.

1) Die Lösung in Alkohol ist roth gefärbt. Die Schwefelsäurelösung giebt mit Alkohol eine klare kirschroth gefärbte Mischung und die Drogue enthält Zimmtsäure.

2) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Der Chloroformauszug ist farblos.

Harz von Xanthorrhoea quadrangularis.

2) Bleiacetat giebt eine Trübung, die beim Erwärmen nicht verschwindet. Chloroformauszug ist roth gefärbt.

Harz von Xanthorrhoea arborea.

1) Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt und giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag. Die Lösung in Schwefelsäure giebt mit Alkohol eine klare grün gefärbte Mischung. Keine Zimmtsäure.

Gelbes Xanthorrhoeaharz.

bb) Alkohol löst unvollkommen. Eisenchlorid färbt grünlich oder schwarz.

1) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Natroncarbonatauszug ist goldgelb gefärbt.

Gummigutt.

1) Bleiacetat giebt einen violett gefärbten Niederschlag. Die Natroncarbonatlösung ist violett gefärbt.

Gummilack.

B. Die alkoholische Lösung giebt mit Ammoniakflüssigkeit eine trübe Mischung.

a) Die Drogue enthält Zimmtsäure.
  aa) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Chloralreagens färbt sehr schwach grünlich.
    Liquidambarbalsam.
  bb) Bleiacetat giebt eine Trübung, die beim Erwärmen verschwindet. Chloralreagens färbt bläulich in blaugerändertes Violett übergehend.
    Balsam von Liquidambar styraciflua.
  cc) Bleiacetat giebt einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nicht löst.
    1) Die Drogue ist flüssig.
    2) Eisenchlorid färbt dunkler, Chloralreagens hellviolett.
      Flüssiger Tolubalsam.
    2) Eisenchlorid färbt grün, Chloralreagens sehr schwach grünlich.
      Flüssiger Storax (mit Sandelhol verfälscht).
      1) Die Drogue ist fest.
      2) Die ätherische Lösung wird durch Alkohol getrübt.
      3) Chloroformauszug goldgelb mit grüner Fluorescenz. Bromlösung färbt roth.
        Storax calamitus.
      3) Chloroformauszug gelb oder gelbbraun ohne Fluorescenz.
      4) Eisenchlorid färbt grün.
        Storax calamitus.
      4) Eisenchlorid färbt bräunlich.
        Storax calamitus (andere Sorte).
      2) Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung.
      3) Eisenchlorid färbt grün.
        Storax calamitus (andere Sorte).
      3) Eisenchlorid färbt bräunlich.
      4) Bleiacetat giebt einen rothen Niederschlag.
      5) Der Chloroformauszug ist roth gefärbt.
        Storax calamitus antiq.
      5) Der Chloroformauszug ist gelb oder gelbbraun.
        Storax calamitus (andere Sorte).
      4) Bleiacetat giebt einen gelblichen Niederschlag.
        Storax calamitus (andere Sorte).

b) Die Drogue enthält keine Zimmtsäure.

aa) Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine trübe Mischung. Chloralreagens färbt allmälig grünlich gelb.

Harz von Euphorbia Tiracalli.

bb) Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung.

1) Die Drogue enthält Schwefel.
2) Giebt bei der trockenen Destillation Umbelliferon.
3) Salzsäure (von 1,12 spec. Gew.) färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gelbroth. Chloralreagens grün.

Persisches Sagapen.

3) Salzsäure färbt blauviolett, Chloralreagens rosenroth in Himbeerroth und Violett.

Levantisches Sagapen.

3) Salzsäure färbt nicht. Die Lösung der Drogue ist gelbbraun gefärbt und besitzt eine blaue Fluorescenz. Salpetersäure (1,179) färbt das Gummiharz stellenweise malachitgrün.

Asa foetida (gewöhnliche).

2) Giebt bei der trockenen Destillation kein Umbelliferon.
3) Natroncarbonatlösung färbt sich in Berührung mit der Drogue hellbraun und wird der Auszug durch Essigsäure nicht verändert. Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Salpetersäure färbt nicht.

Asa foetida von Ferula alliacea.

3) Natroncarbonatlösung giebt eine nicht filtrirbare Emulsion.
4) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag, Jodlösung wird nicht verändert. Chloralreagens färbt grün.

Indisches Bdellium.

4) Bleiacetat giebt entweder sogleich oder nach einigen Minuten Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst. Jodlösung wird verändert. Chloralreagens rosa.

Afrikanisches Bdellium.

1) Die Drogue enthält keinen Schwefel.
2) Alkohol löst vollkommen.
3) Bleiacetat giebt einen Niederschlag. Die gelbbraune Lösung in Schwefelsäure giebt mit Alkohol eine klare violettgefärbte Mischung.

Orenburgerharz.

3) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Die braune

Schwefelsäurelösung giebt mit Alkohol eine braune trübe Mischung.

Rakasirbalsam.

2) Alkohol löst unvollkommen.
3) Aether-Alkohol löst vollkommen. Chloralreagens färbt allmälig dunkelgrün. Petroleumäther löst bis auf einige Flocken (Krystalle).

Gurjunbalsam.

3) Aether-Alkohol löst unvollkommen.
4) Giebt bei der trockenen Destillation Umbelliferon.
5) Der Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges wird sowohl von Salzsäure als auch von Chloralreagens gefärbt.
6) Salzsäure färbt gelbroth. Chloralreagens grün.

Persisches Galbanum [1]).

6) Salzsäure färbt rothviolett, Chloralreagens fast missfarbig grün mit rosa Rändern.

Levant. Galbanum (wie es jetzt im Handel).

6) Salzsäure färbt blauviolett. Chloralreagens carminroth.

Levant. Galbanum (ältere Handelssorte).

5) Salzsäure färbt nicht. Chloralreagens hellbraun.

Afrikanisches Ammoniak.

4) Giebt bei der trockenen Destillation kein Umbelliferon.
5) Chlorkalklösung färbt das Gummiharz orangegelb.

Persisches Ammoniak.

5) Chlorkalklösung färbt nicht.
6) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag.
7) Jodlösung wird verändert.
8) Der Natroncarbonatauszug ist farblos und wird durch Essigsäure (beim Uebersättigen) nicht getrübt. Chloralreagens färbt graubraun.

Olibanum.

8) Natroncarbonatauszug gelbbraun gefärbt und wird beim Uebersättigen mit Essigsäure entweder trübe oder nicht. Chloralreagens färbt missfarbig braunviolett.

Ladanum.

---

[1]) Siehe Vergleichende Untersuchungen etc. in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1875 p. 225 und Etude comparative du Galbanum et de la gomme Ammonique etc. Paris 1876.

7) Jodlösung wird nicht verändert. Chloralreagens färbt nicht.

Indische Myrrha.

6) Bleiacetat giebt einen Niederschlag.
7) Bromlösung färbt rothviolett. Chloralreagens prachtvoll violett.

Gewöhnliche Myrrha.

7) Bromlösung färbt nicht oder bräunlich.
8) Eisenchlorid färbt dunkelgrün. Chloralreagens keine Veränderung. Der Petroleumätherauszug hinterlässt beim Verdunsten eine ölige Substanz.

Opopanax.

8) Eisenchlorid färbt bräunlich.
9) Der Natroncarbonatauszug, welcher schön gelb gefärbt ist, wird beim Uebersättigen mit Essigsäure nicht verändert. Chloralreagens färbt schwach grünlich gelb. Petroleumätherauszug hinterlässt beim Verdunsten Krystalle.

Euphorbium.

9) Essigsäure fällt beim Uebersättigen des gelbbraunen Natroncarbonatauszuges Harz in Flocken. Chloralreagens färbt rothviolett mit blauem Rande.

Ladanum (andere Sorte).

7) Bleiacetat giebt eine sehr geringe Trübung, welche beim Erwärmen nicht verschwindet. Natroncarbonatlösung giebt eine milchartige Mischung, die sich nicht filtriren lässt.

Archipin.

§ 147. Ist es möglich, aus Alkalilösungen, wie sie in § 44 erwähnt wurden, ohne Säurezusatz mittelst Aether Substanzen auszuschütteln, so versuche man, ob diese sich nicht auch in wässriger Lösung von Alkalicarbonat aufnehmen und aus demselben wieder durch Aether isoliren lassen. Beim Päoniofluorescin war das der Fall [1]) und man konnte hier die Beobachtung machen, dass dasselbe viel reiner mit Hülfe des Carbonates wie des Hydrates erlangt wurde. Letzteres bewirkte eine theilweise Zersetzung des Päoniofluorescins, ersteres nicht. Es wäre wohl zu untersuchen, ob nicht auch in der Samenschale anderer Pflanzen ein dem Päoniofluorescin verwandter oder identischer, in Aetherlösung stark fluorescirender Körper vorkommt.

Päoniofluorescin ist in kaltem Wasser schwer, etwas leichter

[1]) Arch. f. Pharm. 3 R. B. 9 p. 432 (1879).

in warmem Wasser löslich, in Chloroform und Benzin schwer, in Petroläther nicht löslich. In Lösung mit warmem Wasser (50°) wird es durch Leim gefällt, nicht aber durch neutr. Blei- und Kupferacetat. Beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure färbt es sich intensiv grün, und beim Schütteln mit Aether nimmt dieser das grüne Product auf. Letzteres wird in Berührung mit Natriumacetat rothviolett. In sehr verdünntem Kalkwasser, äusserst schwacher Ammoniakflüssigkeit, selbst kalkhaltigem Brunnenwasser wird Päoniofluorescin an der Luft allmälig schön roth.

§ 148. Wenn man die in Aether löslichen Massen (§§ 36 und 46) mit alkalischen Flüssigkeiten behandelt, so achte man darauf, ob nicht bei Berührung mit dem Alkali Farbenwandlungen, namentlich ob nicht rothe Färbungen eintreten. Ist dies der Fall, so hat man Ursache, auf einige Anthrachinonabkömmlinge, wie Chrysophansäure, Emodin, Frangulinsäure, Alizarin, Purpurin etc. Rücksicht zu nehmen. Auch sie werden sich durch Wasser, welchem geringe Mengen von Alkali oder Ammoniak zugesetzt worden, aufnehmen und werden sich, da sie schwerlöslich in reinem und säurehaltigem Wasser sind, aus den so erhaltenen, sehr intensiv, in der Regel roth gefärbten Lösungen durch zugesetzte Salzsäure wieder niederschlagen lassen. Häufig werden übrigens diese Körper in frischen oder mit Sorgfalt getrockneten Pflanzentheilen nicht fertig gebildet, sondern in Form von Glycosiden vorkommen [1]), welche letztere (Chrysophan, Frangulin, Ruberythrinsäure etc.) auch in Wasser löslich sind.

Zur Charakteristik der obenerwähnten Anthrachinonderivate will ich hier folgendes angeben:

Chrysophansäure, wie man dieselbe aus Rhabarber, Sennesblättern [2]) etc. erhält, ist, wie gesagt, in Wasser fast unlöslich, durch Aether lässt sie sich, wenn man durch stärkere Säuren ihre Salzlösungen zersetzt hat, ausschütteln. Alkohol und Essigsäure nehmen um so mehr davon auf, je concentrirter sie sind (1 CC. Weingeist von 86% Tr. löst 0,00017 g bei 20°, 1 CC. Eisessig 0,00046 g).

In Petroläther ist die Chysophansäure sehr schwerlöslich, in Benzin und Chloroform löst sie sich namentlich beim Erwärmen auf. Die Chrysophansäure lässt sich sublimiren und tritt dann in rhombischen flachsäulenförmigen Krystallen auf, welche gelb und

---

[1]) Vergl. meinen Aufsatz über Rhabarberanalysen in der Pharm. Ztschr. f. Russland, Jg. 1878 p. 65 und 97 und die Fortsetzung dieser Arbeit von Greenish im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 9 p. 933 (1879).

[2]) Vergl. Keussler, Unters. d. chrysophansäureart. Sbst. der Sennesblätter und der Frangulinsäure. Diss. Dorpat 1879 und Pharm. Ztschr. f. Russl., Jg. 1878 p. 257, p. 289, p. 321 u. p. 353. Siehe ferner Kubly, „Ueber das wirks. Princip und einige andere Best. d. Sennesblätter". Diss. Dorpat 1865 u. Pharm. Ztschr. f. Russl., Jg. 1866 p. 429 u. p. 465.

stark dichroistisch sind und bei 162° schmelzen. In alkalihaltigem Wasser oder Weingeist wird sie leicht aufgenommen zu prachtvoll roth gefärbten Solutionen, über deren Spektrum in der eben citirten Dissertation Keusslers und weiter unten nachzulesen ist. Diese Rothfärbung mit Alkali lässt sich auch zum mikrochemischen Nachweis der Chrysophansäure und verwandter Substanzen in Pflanzentheilen verwenden.

Emodin kommt in den meisten Eigenschaften mit der Chysophansäure überein, unterscheidet sich aber durch Unlöslichkeit in Benzin, leichtere Löslichkeit in Aether und Alkohol. Es schmilzt bei 245—250° und krystallisirt aus Eisessig in nadelförmigen Krystallen.

Ueber die mit Chrysophansäure und Emodin aus der Rhabarber darstellbaren Substanzen Erythroretin und Phäoretin bemerke ich, dass beide in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich sein sollen. Mit Alkalien färbt sich ersteres purpurroth, letzteres rothbraun [1]).

Das Chrysarobin des Goapulvers [2]) ist in kochendem Benzol löslich; es löst sich in conc. Schwefelsäure gelb (Chrysophansäure roth), nicht in verdünnter Kalilauge, wohl aber in concentrirter zu gelber, grünfluorescirender Lösung, die erst bei längerem Schütteln mit Luft roth wird und aus der man dann durch Säuren Chrysophansäure fällen kann.

Frangulinsäure bildet ein orange, aus kleinen nadelförmigen (hexagonalen?) Krystallen bestehendes Pulver ohne Dichroïsmus. Sie schmilzt bei 255°; 1 CC. Eisessig löst von ihr bei 18° 0,00235 g, 1 CC. Weingeist von 96% bei derselben Temperatur 0,018 g auf. Ihre Lösungen in wässrigen und alkoholischen Alkalilaugen sind gleichfalls schön roth gefärbt, erweisen sich aber bei spektroskopischer Untersuchung etwas abweichend von denen der Chrysophansäure. Kreussler fand in mit Kali bereiteten Wasserlösungen unter den in § 20 angegebenen Bedingungen:

	Abschwächung zwischen	Ungeschwächtes Licht zwischen	Abschwächung zwischen	Keine Farben bemerkbar zwischen
Chrysophansäure	0—13°	13—34°	34 u. 48°	48° u. dem Ende
Frangulasäure	0—18°	18—38°	von 38° an allmälige Abschwächung bis zu völliger Dunkelkeit	

vergleiche Taf. 1, 1 und 2 [3]).

---

[1]) Vergl. übrigens Kubly in der Pharm. Ztschr. f. Russl., Jg. 6 p. 603 (1867).

[2]) Vergl. Liebermann und Seidler in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 11 p. 1603 (1878).

[3]) Ueber Frangulin und Frangulinsäure siehe auch Faust im Arch. f. Pharm. B. 187 p. 8 (1869).

Alizarin bildet orangerothe Prismen, welche gleichfalls fast unlöslich in kaltem Wasser sind, aber in Alkohol, Aether, Benzin und alkalihaltigem Wasser löslich sind. Sie schmelzen bei 215° und lassen sich unzersetzt sublimiren. Die alkalischen Lösungen des Alizarin sind violett und geben mit Calcium-, Baryum- und Bleisalzen purpurrothe Niederschläge. Ueber das Spektrum der mit verdünnter alkoholischer Kalilauge bereiteten Alizarinsolutionen sagt Vogel [1]), dass es zwei Absorptionsstreifen zeigt, deren einer gerade durch die Linie *d* halbirt wird, während der andere etwas vor *D* beginnt und sich noch eine etwas grössere Strecke über *D* hinaus verfolgen lässt. Vergl. Taf. 1, 3. Giebt man zu alkoholischer Lösung von Alizarin Ammoniak, so zeigt das Spektrum dieser Mischung zwischen *D* und *F* nur einen verwaschenen Absorptionsstreifen in Grün (vergl. Taf. 1, 4).

Purpurin würde unter letzteren Verhältnissen zwei verwaschene Streifen rechts und links von *E* (Taf. 1, 5) geben, während es in Alkohollösung mit Kali eine starke Absorption des Dunkelblau, zwei höchst intensive Streifen zwischen *F* und *E* und *E* und *D* und einen schwachen auf *d* (Taf. 1, 6) zeigt. Die Unterschiede zwischen dem Alizarin- und Purpurinspektrum sind so gross, dass man mit Leichtigkeit beim Alizarin eine Beimengung von 1% Purpurin erkennen kann. Will man umgekehrt im Purpurin kleine Mengen von Alizarin auffinden, so geht das nicht direct. Man kann aber hier nach Schunck und Römer [2]) das ungleiche Verhalten der alkalischen Lösungen beider Substanzen gegen Luftsauerstoff zur Nachweisung des Alizarins verwenden. Man exponirt die Lösung in wässriger Natronlauge der Luft, bis sie fast farblos geworden und auch auf neuen Zusatz von Alkali das Spektrum des Purpurins nicht mehr sichtbar wird. Sodann säuert man mit Salzsäure an, schüttelt mit Aether aus und isolirt so das unzersetzt gebliebene Alizarin, welches nun wieder in alkoholischer Kalilauge gelöst und spektroskopisch constatirt werden kann.

Bei den Curven, welche ich auf Taf. 1 zum Verständniss der beschriebenen Spektralreactionen abbilden liess, entsprechen die Zahlenangaben denjenigen, von welchen in § 20 die Rede war. Ich füge zugleich noch einige Curven hinzu, welche das Spektrum des Chlorophylls, des Hämatoxylins und einiger anderer Farbstoffe, von denen später gesprochen werden soll, illustriren.

Purpurin schmilzt bei 253°, bildet orangerothe Nadeln, löslich in kochendem Wasser und Alkohol, leichter noch in Aether, Schwefelkohlenstoff und kochendem Benzin. Auch von wässrigen Alaunlösungen, die es schön gelbroth färbt und denen es grüne

[1]) Prakt. Spektralanalyse, Nördlingen., Beck 1877 und Ber. d. d. chem. Ges., Jg. 10 p. 157 (1877). Siehe auch ebendort p. 175 u. p. 550.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges., B. 10 p. 175 (1877).

Fluorescenz ertheilt, wird es aufgenommen, von verd. wässrigen Alkalilösungen wird es mit purpurrother Farbe gelöst; in alkoholischer Natronlösung ist es schwer löslich. Durch Kalk- und Barytwasser wird es gefällt.

Ich halte es für möglich, dass das Erythrosclerotin oder Sclererythrin, welches Podwissotzky und ich aus dem Mutterkorn isolirt haben[1]), identisch oder nahe verwandt mit dem Purpurin ist.

Von dem Alizarin nimmt man an, dass es in der Krapppflanze nicht präformirt vorkomme, sondern aus der glycosidischen Ruberythrinsäure hervorgebe, welche selbst vielleicht wieder ein Zersetzungsproduct des Rubians repräsentirt. Letzteres soll in heissem Wasser und in Alkohol löslich, aus Wasserlösung durch Alaun- und Bleisalzlösungen nicht fällbar sein, es ist aber wohl bisher noch nicht rein dargestellt worden. Von kochenden Alkalilösungen wird Rubian mit rother Farbe aufgenommen, wobei es sich zu Alizarin, Rubiretin, Verantin, Rubiadin und Zucker zersetzt. Auch beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es unter Bildung ähnlicher Producte zerlegt. Mit kalten verdünnten Alkalilaugen oder Barytwasser liefert es Rubiansäure.

Ruberythrinsäure ist leichtlöslich in heissem Wasser, auch in Alkohol und Aether. Sie krystallisirt in seidenglänzenden gelben Säulen, wird durch Alkalien mit blutrother Farbe gelöst, durch Bleiessig aus alkoholischer Lösung als zinnoberrothes Pulver gefällt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren giebt sie Zucker und Alizarin als Spaltungsproduct. Mit der Ruberythrinsäure ist nach Stenhouse das Morindin, mit dem Alizarin das Morindon identisch (wird von Stein bezweifelt), mit dem Purpurin das Munjistin.

In Bezug auf die erwähnten Krappbestandtheile und einige andere dieselben begleitenden oder aus ihnen hervorgehenden Stoffe verweise ich namentlich auf die Arbeiten Schunck's, Rochleder's, Stenhouse's u. A., über welche in Gmelin's Handb. der org. Chemie nachzulesen ist.

Ueber Rhamnin, Xanthorhamnin, Chrysorhamnin und verwandte Stoffe siehe Fleury und Biswanger[2]), Ortlieb, Liebermann und Hörmann[3]).

Einige Uebereinstimmung mit den Anthrachinonabkömmlingen scheint auch das Rhinacanthin zu besitzen, welches Liborius

---

[1]) Arch. f. exper. Patholog. und Pharmakologie, B. 6 p. 154 (1876), Sitz.-Ber. d. Dorpater Naturf. Ges., Jg. 1877 p. 392.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. T. 27 p. 666. Repert. f. Pharm. B. 104 p. 54.

[3]) Bull. de la Soc. de Mulhous. T. 30 p. 16 u. Ber. d. d. chem. Ges. B. 11 p. 1618 (1878). Siehe weiter Lefort und Stein im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1867 p. 145 und Jg. 1868 p. 127. Jg. 1869 p. 123.

in der Rhinacanthus communis auffand [1]), in der es in gewissen milchsaftführenden Intercellularräumen der Rinde vorkommt. Dasselbe ist in Aether, Weingeist und alkalihaltigem Wasser löslich, unlöslich in reinem und säurehaltigem Wasser. Alkalische Substanzen färben es tiefroth, Säuren entfärben oder machen grünlich.

Unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich mit schön rother Farbe in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Fetten und äth. Oelen ist das Alkannin, dessen Spektrum durch Taf. 1, 11 veranschaulicht wird. Es krystallisirt nicht, löst sich in conc. Schwefelsäure violett, in Alkalilaugen blau, in alkoholischer Ammoniakflüssigkeit grün.

Auch das Bixin [2]) zeigt ein ähnliches Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Aether. Es löst sich auch in wässrigen Alkalilaugen (die Alkaliverbindung ist aber in Alkohol schwerlöslich) und wird durch conc. Schwefelsäure blau gefärbt.

Curcumin [3]) ist gleichfalls in Wasser unlöslich, wird aber auch von Aether und Alkohol (gelb), von Alkalilaugen (braun) aufgenommen. Mit Borsäure färbt es sich roth und das hier entstehende Product wird mit Alkalilauge dunkelblau gefärbt. Ueber das Spektrum des Curcumins giebt Taf. 1, 12 Auskunft.

Ueber Cambogiasäure, welche von conc. Schwefelsäure roth gelöst wird, siehe Jonston [4]) und Büchner [5]).

Ueber Grönhartin oder Taigusäure vergl. Stein und Arnaudson [6]).

Auch die Pipitzahoïnsäure dürfte hierher gehören [7]).

§ 149. Will man sich bei den eben bezeichneten oder sonstigen mit den Harzen abgeschiedenen Substanzen, desgl. bei Harzen selbst davon überzeugen, ob sie als Anthracenabkömmlinge gelten können, so erwärmt man sie trocken mit Zinkstaub [8]) in Glasröhren, wie sie bei der Elementaranalyse benutzt werden (vorn reiner Zinkstaub, hinten Gemenge von Zinkstaub mit zu untersuchender Substanz). Die Zersetzungsproducte werden in einer kaltgehaltenen Vorlage aufgefangen. Es sind als erstere besonders zu beachten das Anthracen und Methylanthracen, welche beide als krystallinische Sublimate resultiren. Ersteres, welches bei 213° schmilzt, fluorescirt in Blau, es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff

---

[1]) Sitz. Ber. d. Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1879 p. 277.
[2]) Vergl. Stein im Chem. Ctrbl. Jg. 1867 p. 939.
[3]) Siehe Suida und Daube im Journ. f. prakt. Chem. B. 103 p. 474 (1868) und N. F. B. 2 p. 86 (1870).
[4]) Phil. Mag. Jg. 1839 p. 281.
[5]) Annal. d. Chem. und Pharm. B. 45 p. 72 (1843).
[6]) Journ. f. pr. Chem. B. 99 p. 1 (1866) u. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1866 p. 165.
[7]) Vergl. Weld in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 95 p. 188 (1855).
[8]) Vergl. Liebermann und Graebe in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 2 p. 49 und 104 (1868).

leichter löslich, giebt in Benzinlösung mit Pikrinsäure eine in rothen Krystallen sich ausscheidende Combination; durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird es in Anthrachinon umgewandelt. Anthracen würde, wo es allein auftritt, auf ein directes Anthracenderivat aufmerksam machen. Methylanthracen allein oder in Gemenge mit gew. Anthracen würde die Vermuthung erwecken, dass ein Derivat eines methylirten Anthracens vorliege. Auch Methylanthracen zeigt starke Fluorescenz in Blau; es schmilzt bei 200°, giebt mit Pikrinsäure eine in dunkelrothen Nadeln krystallisirende Combination, mit Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Eisessig Anthrachinoncarbonsäure, welche in überschüssiger Kalilauge schwerlöslich sein und bei 278° schmelzen muss. Das Methylanthracen ist in Aether, Alkohol und Eisessig schwerlöslich, leichtlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

§ 150. Durch Behandlung mit Alkali lässt sich auch das Hämatoxylin erkennen, von dem aber zu bemerken ist, dass es bereits durch reines und säurehaltiges Wasser aus dem Rückstande des Aetherauszuges (§ 38) aufgenommen werden kann[1]). Es wird durch Alkali schön violett gefärbt, reducirt alkalische Kupferlösung, auch Silber- und Quecksilbersalze, und lässt sich nicht sublimiren.

Will man H. aus Pflanzentheilen (z. B. Blauholz) isoliren, so empfiehlt es sich zuerst mit Wasser und etwas schwefliger Säure zu extrahiren, dann aber den feingepulverten Rückstand dieses Extractes mit wasserhaltigem Aether zu behandeln. Das Spektrum siehe Taf. 1, 7 und 8.

Das ihm ähnliche Brasillin, welches gleichfalls in Aether, Alkohol und Wasser löslich ist, wird durch Ammoniak und Alkalien karminroth gefärbt. Letztere Färbung schwindet bei Einwirkung von Zinkstaub in der Wärme, kehrt aber beim Stehen an der Luft wieder. Das Spektrum ist in Taf. 1, 9 dargestellt. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser wird Brasillin stark fluorescirend.

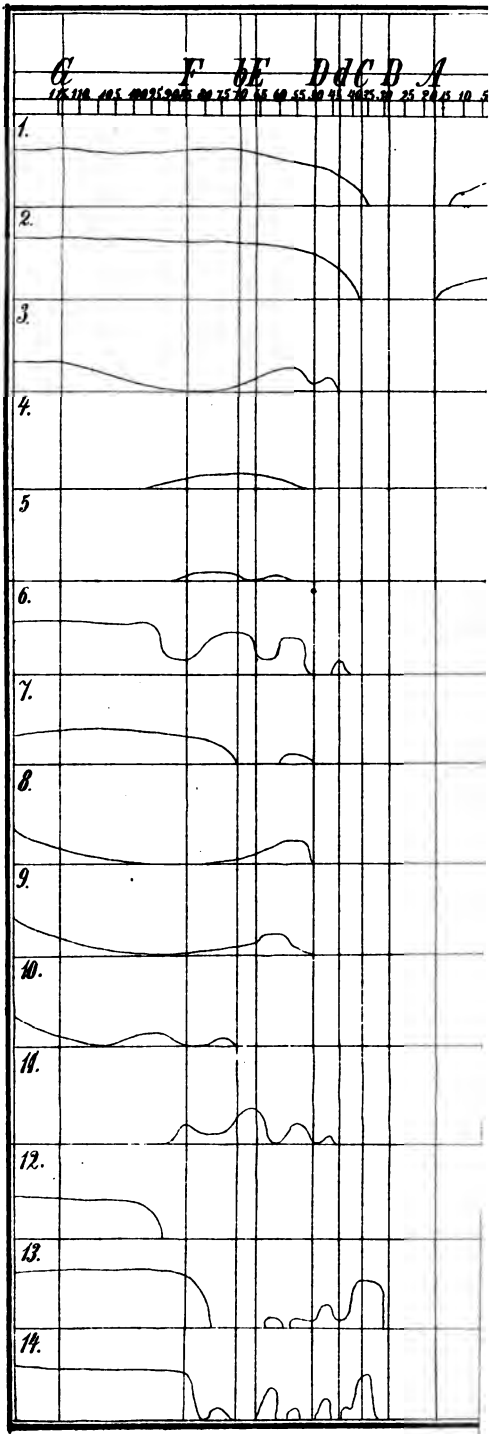
Das Santalin ist gleichfalls in Aether (gelb) und Alkohol (roth), nicht aber in reinem Wasser löslich. Es löst sich aber in verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe, aus welcher Lösung es durch Chlorbaryum als violette Barytverbindung niedergeschlagen wird. Vom Alizarin unterscheidet es sich auch durch seinen Schmelzpunkt (104°), Mangel an Sublimirbarkeit und dadurch, dass es kein Anthracen als Zersetzungsproduct liefert. Das Spektrum siehe in Taf. 1, 10.

§ 151. Aus dem Rückstande des Aetherauszuges kann man nach § 38 auch Gallussäure, Catechin und Brenzcatechin

---

[1]) Dass es immer vollständig durch alkohol- und wasserfreien Aether aufgenommen wird, ist unwahrscheinlich; da es in diesem ziemlich schwerlöslich ist, wird wohl nicht selten ein Theil für das Alkoholextract zurückbleiben.

Tafel I.



Zu Dragendorffs Pflanzen-Analyse pag. 144.

durch Wasser extrahiren. Sie hinterbleiben nach Verdunstung ihrer Wasserlösungen (bei gew. Temperatur über Schwefelsäure) in nadelförmigen Krystallen, lassen sich auch aus solchen Lösungen durch Aether oder besser Essigäther wiederum ausschütteln. Hat man grössere Mengen von Gallussäure oder Catechin, so lassen sich diese auch durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser (erstere bedürfen davon 3 Th. gegen ca. 100 Th. kalten Wassers, letztere resp. 4 und 16000) reinigen. Gallussäure liefert beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern neben schwarzer nichtflüchtiger Mellangallussäure ein weisses Sublimat von Pyrogallol. Catechin liefert Brenzcatechin (vergl. §§ 38 und 42). In conc. Schwefelsäure löst sich Gallussäure in der Kälte farblos, beim Erwärmen wird diese Solution weinroth und carmoisin. Zusatz von Wasser zu letzterer Lösung scheidet Rufigallussäure aus, welche mit conc. Kalilauge vorübergehend blau wird. Ist letzteres Zersetzungsproduct nur spurweise vorhanden, so kann es nach Barfoed [1]) aus der Wassermischung durch alkoholhaltigen Essigäther ausgeschüttelt und nach Verdunstung dieses Lösungsmittels mit Kali behandelt werden. Bei Einwirkung von Alkali auf Gallussäure wird diese bald grün, roth und rothbraun. Mit Lösungen von Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalzen giebt sie die bekannte Tintenfärbung wie Gerbsäure; sie wird aber durch Leim aus ihren wässrigen Lösungen nicht gefällt. Auf Silbernitrat und alkalische Kupferlösung wirkt sie reducirend. Mit Bleiacetat wird Gallussäure gefällt, auch durch Digestion der Wasserlösung mit Bleioxydhydrat z. Th. gebunden. Die Verbindungen sind aber nicht ganz unlöslich, auch nicht immer gleich zusammengesetzt, so dass sie zu quantitativer Bestimmung der Gallussäure nur bedingungsweise zu empfehlen sind. Kocht man sehr verd. Lösungen (1:2500) von Gallussäure mit einer Lösung von Bleioxyd in etwas Kalilauge, so tritt rosa bis violette Färbung ein, welche sich namentlich nach Zusatz von Alkohol längere Zeit hält (Klunge).

Catechin färbt conc. Schwefelsäure beim Erwärmen purpurroth, dann schwarz. Löst man dasselbe in wässriger Kalilauge oder Ammoniak oder Lösungen kohlensaurer Alkalien, so färbt sich die Solution allmälig unter Sauerstoffabsorption rosenroth, dann hoch-, zuletzt dunkelroth und schwarz. Mit reiner Eisenvitriollösung mischt sie sich anfangs farblos, später grün werdend, die farblose Mischung soll mit Natriumacetat sogleich violettblau werden und blauschwarzen Niederschlag abscheiden. Mischt man Catechinlösungen mit sehr wenig Eisenchlorid, so werden sie grün; bei Ueberschuss von letzterem Reagens entfärbt sich die Flüssigkeit und lässt braunen Niederschlag fallen. Catechin fällt ebenfalls Leim nicht direkt, es wirkt reducirend wie Gallussäure. Auch hier ist das durch Fällung hergestellte Bleisalz zur quant. Bestimmung

[1]) Barfoed, Lehrb. d. org. qual. Analyse. Lief. 1 p. 63.

nicht geeignet, weil es zu leichtzersetzlich ist (es färbt sich an der Luft bald roth).

Zur quantitativen Bestimmung des Catechins und der Gallussäure eignet sich wohl am Besten der Weg der Ausschüttelung mit Aether oder Essigäther, wobei man entweder die Rückstände wägen, oder besser die Menge der Gallussäure oder des Catechins durch Titriren mit Kaliumhypermanganat ermitteln kann. Vergl. hierüber in § 52 VII., § 53 und § 165.

Brenzcatechin ist auch in Alkohol leichtlöslich, bei 112° schmelzend, sublimirbar. Durch Alkalien wird es bei Anwesenheit von Luft grün, dann schwarz, durch Eisenoxyduloxydsalze dunkelgrün. Gold- und Silbersalze reducirt es, desgl. alkalische Kupferlösung. Von Bleiacetat wird es gefällt und der Niederschlag ist in Essigsäure löslich. Brenzcatechin giebt mit Leimlösung keinen Niederschlag.

§ 152. Auch das in einem Pflanzentheile vorhandene Quercitrin und Quercetin könnten theilweise bei der Extraction mit Aether (§ 36) aufgenommen worden sein (von welchem letzteren sie allerdings nicht ganz leicht gelöst werden). Sie sind beide in kaltem Wasser sehr schwerlöslich, Quercetin auch in heissem. In Alkohol, Alkalien und Ammoniak lösen sie sich und krystallisiren aus ersterer Solution in gelben nadelförmigen Massen. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt (Quercetin beim Erwärmen mit diesem Reagens roth), durch Bleizucker resp. orangeroth und ziegelroth gefällt. Quercitrin und Quercetin reduciren Gold- und Silberlösungen, bei längerem Kochen auch alkalische Kupferlösung. Ersteres zerfällt bei Kochen mit verd. Mineralsäuren zu Isodulcit und Quercetin (Löwe widerspricht und nimmt an, dass nur Wasser abgegeben werde). Durch Amylalkohol lässt sich Quercitrin[1]) aus wässrigen Flüssigkeiten ausschütteln; in Benzin, Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich. Es schmilzt bei 130—133°.

Ein dem Quercetin verwandter Körper scheint auch in dem Rhizom von Podophyllum peltatum vorzukommen[2]). Neben diesem hat Podwijssotzki als wesentliche Bestandtheile der genannten Pflanze noch aufgefunden das in Aether und in Chloroform leichtlösliche, in Petroläther unlösliche und dadurch aus Chloroformlösung fällbare, in kaltem Wasser fast unlösliche, bei 115—120° schmelzende Podophyllotoxin, das leicht krystallisirende, in Weingeist von 95%, Aether und Chloroform lösliche Pikropodophyllin,

---

[1]) Vergl. Johanson, Zur Kenntniss einzelner chemischer Bestandtheile der Weiden etc. Arch. f. Pharm. 3 R. B. 10 p. 110 (1878). Löwe's Arbeit findet sich in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 233 (1875). Siehe ferner Liebermann und Hamburger in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 12 p. 1178 (1879).

[2]) Vergl. Podwijssotzki im Arch. f. Pharm. u. exper. Pathol. Jg. 1880 p. 29.

welches in Kalkmilch und Ammoniakflüssigkeit unlöslich ist, und die Podophyllinsäure.

Gentisin ist bedeutend schwerer in Aether löslich wie das Quercitrin (in ca. 2000 Th. kaltem Aether soll es gelöst werden) und wird demnach wohl meistens im Alkoholauszuge von Pflanzen zu suchen sein. Es bildet blassgelbe, seidenglänzende Nadeln, welche theilweise unzersetzt sublimirt werden können, bedarf 5000 Th. kaltes und 3850 Th. heisses Wasser, 455 Th. kalten und 62,5 Th. heissen absoluten Alkohol, um gelöst zu werden. In Alkohollösung wird es durch Eisenoxydsalze rothbraun gefällt. Mit schmelzendem Kali zerfällt es zu Essigsäure, Phloroglucin und Gentisinsäure, welche isomer der Protocatechusäure (§ 42) ist, durch Eisenchlorid tiefblau, durch Alkalien an der Luft feuerroth gefärbt wird und beim Erhitzen bei 169° schmelzendes Hydrochinon liefert [1]).

Ueber das Thujin siehe Rochleder und Kawalier[2]), über Rutin (unlöslich in Aether) Zwenger und Dronke [3]), über Robinin dieselben [4]), über Luteolin Moldenhauer [5]), Schützenberger und Paraf sowie Rochleder [6]).

§ 153. Zu den Substanzen, welche durch Aether gelöst und welche aus dem Rückstande dieses Auszuges nicht durch reines, wohl aber durch alkalihaltiges Wasser aufgenommen werden, gehören auch einige Harzglycoside (§ 53), als deren Repräsentant das Jalapin der Ipomoea Orizabensis gelten kann. Dasselbe ist auch in Alkohol leichtlöslich und wird in dieser Solution durch Salzsäure zu Zucker und dem in Aether löslichen, in Wasser schwerlöslichen Jalapinol gespalten. Wenn Jalapin in wässriger Natronlauge gelöst wird, so geht es in die Jalapinsäure über, die auch, nachdem sie durch stärkere Säuren in Freiheit gesetzt wurde, in Wasser löslich, aber in Aether schwerlöslich ist.

Jalapinol scheint im Scamonium fertig gebildet vorzukommen, und es ist zu untersuchen, ob nicht dasselbe auch in der Scamoniumwurzel schon präformirt ist.

---

[1]) Vergl. Hlasiwetz und Habermann in den Annal. d. Chem. und Pharm. B: 175 p. 62 (1875), auch Ber. d. d. chem. Ges. B. 8 p. 684. Das eigentliche Enzianbitter ist nicht identisch mit dem Gentisin. Es ist in Wasser leichtlöslich, wird nicht durch neutr. Bleiacetat, wohl aber durch Mischungen von Bleiessig und Ammoniak gefällt, durch Schwefelwasserstoff aus diesem Niederschlage wieder in Freiheit gesetzt. Durch Benzin lässt es sich schwer, leicht durch Chloroform ausschütteln, durch Eisenchlorid nicht fällen. In Aether ist es schwerlöslich, in conc. Schwefelsäure soll es sich mit rother Farbe lösen und durch verd. Schwefelsäure unter Abspaltung von Glycose zerlegt werden. (Vergl. Kromayer a. a. O.)

[2]) Ch. Ctrbl. Jg. 1858 p. 449.

[3]) Ch. Ctrbl. Jg. 1862 p. 766.

[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl.-B. 1 p. 257 (1861).

[5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 100 p. 180 (1856).

[6]) Comptes rend. T. 52 p. 92 (1861) u. Journ. f. pr. Chem. B. 99 p. 433 (1867).

In den meisten Eigenschaften gleicht dem Jalapin das Tampicin der Tampico-Jalapa, unterscheidet sich von demselben aber durch die Zusammensetzung [1]).

Auch das Convoloulin der ächten Jalapa theilt die wesentlichen Eigenschaften des Jalapins, unterscheidet sich aber von demselben durch Unlöslichkeit in Aether.

Gleiches gilt vom Turpethin [2]), das wiederum eine von den vorigen abweichende Zusammensetzung hat.

Alle diese Harzglycoside lösen sich in conc. Schwefelsäure mit amaranthrother Farbe.

§ 154. Zur quantitativen Bestimmung des Santonins (§ 45) in des Flores Cinae [3]) kann man folgenden Weg einschlagen:

15—20 g Zittwersamen werden unter Zusatz von 15 bis 20 CC. zehnprocentiger Natronlauge und 200 CC. Wasser zwei Stunden im Wasserbade extrahirt, filtrirt und mit destillirtem Wasser nachgewaschen. Auszug und Waschwasser werden vereinigt und auf dem Wasserbade auf ca. 30—40 CC. concentrirt, der Rückstand erkaltet, mit Salzsäure neutralisirt, sogleich filtrirt, das Filter mit 15—20 CC. Wasser successive nachgespült. Der Niederschlag kann mit achtprocentiger Sodalösung ausgewaschen werden, zeigen sich dann Santoninkrystalle auf dem Filter, so werden sie später mit der Hauptmenge des Santonins vereinigt und gewogen. Das Filtrat vom Salzsäureniederschlage ist nach weiterem Zusatz von etwas Salzsäure 3mal mit je 15—20 CC. Chloroform auszuchütteln; die mit Wasser gewaschenen Chloroformauszüge werden bis zur Trockne destillirt. Der hier bleibende Rückstand wird in möglichst wehig Natronlauge gelöst, wenn nöthig filtrirt und dann mit möglichst wenig Wasser das Filter nachgewaschen. Die Lösung wird mit Salzsäure stark angesäuert, kalt gestellt; nach 2 bis 3 Tagen kann das ausgeschiedene Santonin auf dem Filter gesammelt, mit 10 bis 15 CC. achtprocentiger Sodalösung ausgewaschen und das bei 110° getrocknete Santonin endlich gewogen werden. Auf je 10 CC. wässriger Flüssigkeit, aus der das Santonin gefällt war (nicht Waschwasser), können 0,002 g, auf je 10 CC. beim Auswaschen benutzter Sodalösung 0,003 g der Summe des gefundenen Santonins zugerechnet werden.

Auch durch Kochen mit Kalkmilch kann man das Santonin in Lösung bringen (auf 15—20 g Flor. Cinae 200 CC. Kalkmilch und 400 CC. Wasser). 6stündige Digestion im Wasserbade, dann halbstündiges Aufkochen, Filtriren, nochmaliges Auskochen des

---

[1]) Vergl. Spirgatis N. Repert. für Pharm. B. 19 p. 452 (1870). Köhler und Zwicke im N. Jahrb. f. Pharm. B. 32 p. 1 (1869).

[2]) N. Repert. f. Pharm. B. 13 p. 97 (1864).

[3]) Vergl. Arch. f. Pharm. 3 R. B. 9 p. 306 (1878).

Rückstandes mit 10 CC. Kalkmilch und 200 CC. Wasser genügen zur Extraction. Die filtrirten Auszüge und Waschwässer sind auf 30 CC. zu verdunsten, mit Salzsäure zu übersättigen, sogleich zu filtriren (Behandeln des Niederschlages mit Sodalösung wie oben). Das Filtrat muss 5—6 Tage in dem Keller stehen; das ausgeschiedene Santonin ist zu sammeln, mit Sodalösung auszuwaschen und der Rest des im Filtrate bleibenden Santonins wie oben mit Chloroform auszuschütteln.

Santonin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich aber in Aether, kochendem Alkohol und Alkalilaugen. Es schmilzt bei 169°, wird am Lichte gelb, löst sich in alkoholischer Kalilauge vorübergehend carminroth, in conc. Schwefelsäure farblos. Löst man Santonin bei 150° in conc. Schwefelsäure und mischt später einen Tropfen sehr verdünnter Lösung von Eisenchlorid hinzu, so wird die Mischung roth und allmälig violett.

§ 155. Von Substanzen, welche gleichfalls im Aetherauszuge aufzusuchen sind, nenne ich noch das Pikrotoxin, welches auch im Wasser (150 Th. kaltem und 25 Th. siedendem), desgl. in Alkohol, Chloroform, Amylalkohol löslich ist und durch letztere beiden Flüssigkeiten, sowie durch Aether, nicht aber durch Benzin aus Wasserlösungen (§ 55) ausgeschüttelt werden kann [1]). Es krystallisirt aus Wasser und Alkohol leicht in 4seitigen Prismen, reducirt alk. Kupferlösung, löst sich in conc. Schwefelsäure gelb. Mischt man trockenes Pikrotoxin mit 6 Th. gepulverten Salpeters und soviel conc. Schwefelsäure, dass eine knetbare Masse entsteht und mengt dann überschüssige Natronlauge von 1,3 hinzu, so färbt sich diese ziegelroth. Noch besser gelingt die Reaction, wenn man mit Salpetersäure allein benetzt, auf dem Wasserbade austrocknet, den Rückstand mit sehr wenig Schwefelsäure und dann mit Natronlauge zusammenbringt.

Digitalin. Dieser Bestandtheil der Fingerhutpflanze ist nach Schmiedeberg [2]) in Wasser und verd. Sodalösung unlöslich, löslich aber in warmer verd. Essigsäure. Es löst sich ferner leicht in Alkohol und Mischungen desselben mit Chloroform, schwerer in reinem Chloroform und in Aether. Es ist farblos krystallinisch, glycosidisch und zersetzt sich unter Einfluss verd. Salzsäure in Alkohollösung zu Glycose und Digitaliresin. In siedender Salzsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe, in Schwefelsäure braun und letztere Solution wird auf Zusatz von etwas Bromwasser violettroth. (§ 55.)

Digitoxin, welches die vorige Substanz in der Fingerhutpflanze begleitet, krystallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln und

---

[1]) Siehe auch Gaabe, „Unters. über einige Derivate des Pikrotoxins". Diss. Dorpat 1872.

[2]) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. B. 3 p. 16 (1874).

Nadeln, es ist nicht ganz leichtlöslich in Aether, unlöslich in Wasser und Benzin. Von Chloroform und heissem Alkohol wird es leicht aufgenommen, beim Kochen mit verd. Säuren in Alkohollösung wird es in amorphes, in Aether leichtlösliches Toxiresin umgewandelt, ohne dass Glycose abgespalten würde. In der Salzsäurereaction stimmt es einigermassen mit dem Digitalin überein, nicht aber in der Schwefelsäure-Bromreaction. Digitalin, Digitoxin und Toxiresin sind durch sehr energische physiologische Wirkungen ausgezeichnet, die man auch beim Recognosciren dieser Körper verwerthen kann[1]).

Ich benutze diese Gelegenheit um noch auf drei andere Bestandtheile des Digitalis purpurea aufmerksam zu machen, trotzdem dieselben nicht in den Aetherauszug übergehen. Es sind das

Digitaleïn, welches in der Wirkung noch mit den beiden ebengenannten Substanzen übereinstimmt, aber durch Leichtlöslichkeit in Wasser und kaltem abs. Alkohol von ihnen sich unterscheidet. Es ist schwerlöslich in Chloroform, wird durch viel Aether aus Alkohollösung gefällt, durch verdünnte Säuren beim Kochen zu Glycose und Digitaliresin zerlegt und durch Schwefelsäure und Brom wie Digitalin gefärbt. Aus Wasserlösung wird es durch Gerbsäure und bas. Bleiacetat gefällt (§ 55).

Digitonin ist, wie gesagt (§ 79), ein dem Saponin verwandter Körper, welcher amorph, in Wasser leichtlöslich und in dieser Lösung stark schäumend ist. Durch Aether wird es aus Weingeistlösung leichter wie Digitaleïn gefällt. Aus conc. Wasserlösung wird es durch Barytwasser, Gerbsäure, bas. Bleiacetat gefällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure allmälig granatroth gefärbt und zu Glycose, Digitoresin und Digitoneïn zerlegt, in conc. Schwefelsäure braunroth, durch Brom dann nicht rothviolett gefärbt.

Digitin, eine harzige Substanz, kann aus Alkohol in warzigen Krystallisationen gewonnen werden, welche unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform sind und bei Thieren keine auffälligen Wirkungen hervorrufen.

Ueber Coriamyrtin vergl. Riban[2]).

Ueber Ericolin, welches unter Einfluss heisser verdünnter Schwefelsäure zu Glycose und dem höchst charakteristisch riechenden Ericinol zerlegt wird, siehe Rochleder und Schwarz[3]). Vergl. auch §§ 55 und 167.

Vanillin (vergl. auch § 167), der aromatische Bestandtheil der Vanille, ist zwar in kaltem Petroläther sehr schwerlöslich, könnte aber doch wohl mitunter bei Gegenwart fetter oder äth. Oele theilweise schon durch diesen in Lösung gebracht werden.

[1]) Vergl. meine „Ermittel. d. Gifte". 2. Aufl. p. 272 ff.
[2]) Bull. de la Soc. chim. de Paris T. 6 p. 87 (1864) und T. 7 p. 79 (1865).
[3]) Annal. der Chem. u. Pharm B. 84 p. 366 (1852) u. Ch. Ctrbl. Jg. 1853 p. 861. Vergl. auch meine Ermittel. d. Gifte 2. Aufl. p. 300 ff.

Für gewöhnlich mag er allerdings sich erst im Aetherauszuge vorfinden. V. ist farblos krystallinisch, von angenehmem Vanillegeruch, löslich in Chloroform, Benzin, in 183 Theilen Wasser (von 18°), 4,4 Th. Alkohol von 0,803 und in 6,24 Th. Aether. Bei 82° schmilzt es. In Wasserlösung färbt es sich mit Eisenchlorid dunkel blauviolett, von verd. Natronlauge wird es gelöst. Als Aldehyd der Methylprotocatechusäure verbindet sich das Vanillin auch mit sauren Sulfiten (§ 33) und auf diese Eigenthümlichkeit hin haben Thiemann und Haarmann folgende Methode der quantitativen Bestimmung basirt[1]).

Man erschöpft die Vanille (ca. 30 g) mit Aether, destillirt den Aetherauszug bis auf ca. 150 CC., schüttelt diese mit 200 CC. eines Gemisches aus Wasser und gesättigter wässriger Lösung von saurem Natriumsulfit ca. 10—20 Minuten kräftig durch und trennt die wässrige Flüssigkeit, in welche das Vanillin übergeht, vom Aether ab. Nachdem dieser nochmals mit 100 CC. einer gleichbereiteten wässrigen Lösung des Sulfites geschüttelt worden, werden die vereinigten wässrigen Flüssigkeiten zur Entfernung von Verunreinigungen nochmals mit reinem Aether geschüttelt und nach Beseitigung des letzteren auf je 100 CC. verbrauchter conc. Lösung des Sulfites nach und nach mit 150 CC. einer Mischung von 3 Vol. reiner Schwefelsäure und 5 Vol. Wasser versetzt.

Die freiwerdende schweflige Säure wird in Sodalösung aufgefangen, der Rest derselben durch eingeleiteten Wasserdampf deplacirt, wieder abgekühlt. Endlich wird das wieder in Freiheit gesetzte Vanillin durch Aether ausgeschüttelt (3—4 mal) und nach Verdunstung des Aethers gewogen.

Ostruthiin. Gleiches wie von der Löslichkeit des Vanillins in Petroläther kann auch vom Ostruthiin gesagt werden[2]), von dem aber noch hinzugefügt werden muss, dass es durch Petroläther aus seinen Aetherlösungen nicht gefällt wird. Es bildet blassgelbliche fein nadelförmige Krystalle, welche bei 91° schmelzen, in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser und Benzin schwer, in Alkohol und in Aether leichtlöslich sind. Die Alkohollösung fluorescirt schwach in Blau, stärker nach Wasserzusatz. Wässrige Lösungen der Alkalien nehmen das Ostruthiin unter starker Fluorescenz auf und Kohlensäure fällt es aus solcher Lösung wieder unverändert aus. Mit Metallsalzen giebt Ostruthiin keine charakteristischen Reactionen. Bei Einwirkung von Alkali liefert Ostruthiin keine Angelicasäure oder verwandte Substanzen.

Peucedanin[3]) ist dem Ostruthiin verwandt, aber nicht

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 15 p. 350 (1875).

[2]) Vergl. Gorup-Besanez in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 183 p. 321 (1876).

[3]) Vergl. Hlasiwetz und Weidel in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 174 p. 67 (1874) und Heut ib. B. 176 p. 320 (1875).

identisch. Es liefert ebenfalls keine Baldrian- oder Angelicasäure, sondern bei Einwirkung von Säuren oder Basen zerfällt es zu Oreoselon und Methylcomplexen; es ist Bimethyloreoselon, ist farblos krystallinisch, schmilzt bei 76°, ist gleichfalls in kaltem Wasser unlöslich, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Das aus dem Peucedanin darstellbare

Oreoselon ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in der Kälte löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Von Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und verdünnten Laugen wird es erst in der Wärme aufgenommen und letztere Solution reducirt Kupferoxydlösungen. Eisenchlorid verändert es in alkoholischer Lösung nicht, conc. Schwefelsäure, nicht Alkalilauge, nimmt es zu blau fluorescirender Solution auf. Unter Einfluss von schmelzendem Alkali liefert es Essigsäure und Resorcin (§ 42). Ob das

Athamanthin[1]) wirklich Bivaleryloreoselon ist, wie früher behauptet wurde, bleibt weiter zu untersuchen. Es bildet farblose, bei 79° schmelzende Krystallnadeln, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in verdünntem Weingeist und in Aether.

Laserpitin[2]), welches farblose bei 114° schmelzende Prismen bildet, ist schwerlöslich in Wasser und Alkalilaugen, leichtlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Von conc. Schwefel- und rauchender Salpetersäure wird es mit rother Farbe gelöst, durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung soll es in Angelicasäure und Laserol zerlegt werden.

Cubebin, bildet ebenfalls farblose Krystalle, welche bei 120° schmelzen, schwer in kaltem, leichter löslich in warmem Wasser, löslich in 76 Th. kaltem und in 10 Th. siedendem Alkohol und in 26 Th. Aether sind. Durch Benzin und Chloroform lässt es sich aus wässrigen Flüssigkeiten ausschütteln. Conc. Schwefelsäure wird durch Cubebin rothviolett gefärbt. Von wässrigen Alkalilösungen wird Cubebin nicht aufgenommen[3]). (Vergl. § 55.)

Betulin ist gleichfalls in Aether und siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich, unlöslich in Wasser und Petroläther. Von conc. Schwefelsäure wird es gelöst, durch Wasser wieder gefällt. Es bildet weisse Krystallisationen, welche bei ca. 200° schmelzen und von wässrigen Alkalilaugen nicht angegriffen werden[4]).

Anacardsäure[5]) bildet eine weisse Krystallmasse, welche bei 26° schmilzt, sich in Alkohol und Aether leicht löst und von conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe aufgenommen wird.

---

[1]) Vergl. Schnedermann und Winkler ib. B. 51 p. 315 (1844) u. die eben citirte Arbeit von Hlasiwetz und Weidel.

[2]) Vergl. Feldmann „Ueber das Laserpitin" Dissert. Göttingen.

[3]) Ueber Analyse der Cubeben vergl. Schmidt im Jahresber. f. Pharm. Jg. 1870 p. 51. Ueber Cubebin siehe Weidel ib. Jg. 1877 p. 68.

[4]) Vergl. Hausmann „Beitr. z. Kenntn. d. Betulins". Göttingen 1878.

[5]) Siehe Städeler in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 63 p. 137 (1847).

Das Cardol, welches in den Anacardien die ebenerwähnte Säure begleitet, bildet ein farbloses Oel, welches gleichfalls von Weingeist und Aether, nicht aber von Wasser aufgenommen wird und stark blasenziehend wirkt (Anacardsäure nicht). Durch Chloroform lässt es sich, wenn es in Wasser suspendirt ist, ausschütteln. Kurze Einwirkung von verd. Kalilauge erträgt das Cardol, ohne seine Wirkung auf die Haut einzubüssen; bei längerer Einwirkung conc. Kalilage verliert es dieselbe. Die zähe Masse, welche bei Einwirkung von Kalilauge entsteht, wird an der Luft roth, sie giebt mit Bleiessig einen gleichfalls an der Luft roth werdenden Niederschlag.

§ 156. Von sonstigen in Aether löslichen Bitterstoffen mögen hier das Absinthiin[1]), welches sich in conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe löst, die später in Violett übergeht, genannt werden. Siehe auch § 55. Desgl. erwähne ich das Adansonin[2]), Alchornin[3]), die Antheminsäure[4]), das Antirin[5]), Aristolochiagelb[6]), Arnicin[7]), Asclepiadin[8]), die Beberusäure[9]), das Cailcedrin[10]), Caryophyllin[11]) (wird durch conc. Schwefelsäure blutroth gefärbt. Vergl. auch § 55), Cascarillin[12]) (ebenso), Chimaphilin[13]), Chiratin und die Opheliasäure[14]), das Cicutin[15]), Columbin[16]). Cotoin[17]) krystallisirt in quadratischen Prismen, ist schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform löslich, es schmilzt bei 130°, in Alkohollösung wird es durch Eisenchlorid

---

[1]) Vergl. Kromayer im Arch. f. Pharm. B. 108 p. 129 (1868).
[2]) Vergl. Walz im Jahrb. f. prakt. Pharm. B. 24 p. 100 u. p. 242, B. 27 p. 1, Wittstein in der Viertjschr. f. prakt. Pharm. B. 4 p. 41.
[3]) Vergl. Frenzel im Arch. f. Pharm. B. 23 p. 173 (1829) und Biltz ibid. B. 12 p. 46 (1826).
[4]) Vergl. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1867 p. 51 u. Jg. 1871 p. 46.
[5]) Vergl. Waltz im Jahrb. f. prakt. Pharm. B. 27 p. 74 u. p. 129.
[6]) Vergl. Frickinger im Repert. f. Pharm. 3 R. B. 7 p. 12.
[7]) Vergl. Waltz im N. Jahrb. f. Pharm. B. 13 p. 175, B. 14 p. 79 u. B. 15 p. 329 (1860—1861).
[8]) Vergl. List in den Annal. f. Chem. u. Pharm. B. 69 p. 125 (1849).
[9]) Vergl. Maclagan ibid. B. 48 p. 106 (1843) u. B. 55 p. 105 (1845).
[10]) Vergl. Caventou Neues Jahrb. f. Pharm. B. 16 p. 355 (1861).
[11]) Vergl. Bonastre im Jahrb. f. Pharm. B. 11 p. 103 u. Jahn in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 19 p. 333 (1837).
[12]) Vergl. Trommsdorf in dem N. Journ. f. Pharm. B. 26. 2 p. 142 u. Duval im N. Jahrb. f. Pharm B. 8 p. 95 (1857).
[13]) Vergl. Fairbank in der Viertjschr. f. prakt. Pharm. B. 9 p. 582 (1860).
[14]) Vergl. Pharm. Journ. and Trans. 3 Ser. Vol. 2 p. 251 (1870) u. Höhn im Arch. f. Pharm. B. 189 p. 229 (1869).
[15]) Vergl. Wikszemski. Ein Beitr. z. Kenntniss der gift. Wirkung d. Wasserschierling. Dissert. Dorpat 1875 u. Jahresb. f. Pharm. B. 10 p. 493.
[16]) Vergl. Boedecker in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 69 p. 47 (1849).
[17]) Vergl. Jobst u. Hesse im N. Repert. f. Pharm. B. 25 p. 23 (1876), Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 10 p. 149 (1877) u. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 199 p. 17 (1879).

dunkelbraun, durch Salpetersäure beim Erwärmen blutroth, das Paracotoin nur braun. Letzteres schmilzt bei 152° (uncorr). Mit den genannten Körpern wird auch das Leucotin, Oxyleucotoin und Hydrocotoin beschrieben.

Elaterin[1]) ist übrigens schwerlöslich in Aether, färbt sich in conc. Schwefelsäure gelb, allmälig roth mit 1—2 Tropfen Carbolsäure, dann mit ebensoviel conc. Schwefelsäure gemengt, schön carminroth. (Siehe auch § 55.)

Ich nenne weiter das Erythrocentaurin[2]), Eupatorin[3]), Guacin[4]), Hopfenbitter[5]) (Isleib erhält Hopfenbitter durch Extraction mit kaltem Wasser, Absorption durch Kohle, Aufnahme desselben in Alkohol von 90%, Destilliren und Ausschütteln aus der zurückbleibenden, vom Harz getrennten Flüssigkeit mit Aether. Es wird durch Isleib bestätigt, dass Hopfenbitter kein Glycosid sei, dass es aber beim Kochen mit verd. Säuren unter Aufnahme eines Wassermolecules in das schwerlösliche Lupuliretin umgewandelt wird. Ein Theil des „Hopfenharzes" lässt sich auch durch Petroläther aus wässriger Flüssigkeit ausschütteln und dies ist von Griessmayer für die Untersuchung des Bieres verwerthet worden. Vergl. § 55.) Ferner ist zu beachten das Hurin[6]), die Jervassäure[7]), das Juniperin[8]), Liriodendrin[9]), Lycopin[10]), Marrubin[11]), Mangostin[12]), Masopin[13]), Meconin[14]) [dasselbe wird auch von heissem Wasser gelöst und kann aus solcher (mit Schwefelsäure angesäuerter) Lösung durch Benzin, Chloroform, Amylalkohol ausgeschüttelt werden. Nach Benzinausschüttelung, durch welche es ziemlich rein erhalten wird,

---

[1]) Vergl. Zwenger ib. B. 43 p. 359 (1842), Walz N. Jahrb. f. Pharm. B. 11 p. 21 u. p. 178 (1859), Köhler im N. Repert. f. Pharm. B. 18 p. 577 (1869).

[2]) Vergl. Mehu im Jahresber. f. Pharm. Jg. 1866 p. 70, Jg. 1870 p. 92 u. Jg. 1871 p. 56.

[3]) Vergl. Righini, Journ. f. Pharm. B. 14 p. 623.

[4]) Vergl. M. Pettenkofer im Repert. f. Pharm. B. 86 p. 311 u. Fauré im Jahrb. f. Pharm. B. 22 p. 291.

[5]) Vergl. Lermer in der Vierteljschr. f. prakt. Pharm. B. 12 p. 504 (1863), Bissell im Amer. Journ. of Pharm. Vol. 49 p. 582 (1877), Griessmayer in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 11 p. 292 (1878), Isleib im Arch. f. Pharm. 3 R. B. 16 p. 345 (1880) u. Cech in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 20 p. 180 (1881).

[6]) Vergl. Boussingault und Rivero in den Annal. de Chim. et Phys. T. 28 p. 430.

[7]) Vergl. Weppen im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1872 p. 31.

[8]) Vergl. Steer in den Wiener Akad. Anz. B. 21 p. 383.

[9]) Vergl. Emmet im Repert. f. Pharm. B. 75 p. 88.

[10]) Vergl. Geiger ib. B. 15 p. 11.

[11]) Vergl. Kromayer im Arch. f. Pharm. B. 108 p. 257 (1862).

[12]) Vergl. W. Schmid in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 93 p. 83 (1854).

[13]) Vergl. Genth. ib. B. 46 p. 126 (1843).

[14]) Vergl. Anderson in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 86 p. 190 (1853) u. B. 98 p. 44 (1856). Siehe auch meine „Ermittel. d. Gifte" 2. Aufl. p. 238.

kann man es mit conc. Schwefelsäure constatiren. Es muss durch diese farblos, dann grünlich, nach 24 Stunden röthlich werdend, gelöst und beim Erwärmen wieder smaragdgrün, dann blau, violett und endlich wieder roth werden]. Die gleichfalls im Opium vorkommende Meconsäure ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leichter löslich. Sie wird beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren zersetzt, durch Eisenchlorid blutroth gefärbt und diese Färbung darf auf Zusatz von Salzsäure oder Goldchlorid nicht schwinden. Durch Amylalkohol kann sie aus Wasserlösung ausgeschüttelt werden. Ihr Magnesiumsalz ist in Wasser schwerlöslich, in Calciumsalz löslich. Die im Chelidonium majus aufgefundene Chelidonsäure ist nicht nur in kaltem Wasser, sondern auch in Alkohol schwerlöslich[1]). Zu erwähnen sind ferner Methysticin und Kawain[2]). Ersteres ist schwerlöslich in kaltem Aether, löst sich in conc. reiner Schwefelsäure schön rothviolett, in käuflicher blutroth. Narthecin[3]). Nucin[4]) (wird durch alkalisch reagirende Substanzen schön purpurroth gefärbt). Plumbagin[5]) (wird ebenfalls durch geringe Mengen von Alkali kirschroth gefärbt). Polygonsäure[6]). Quassin[7]) ist in Wasser löslich, lässt sich durch Benzin und Chloroform ausschütteln (Siehe auch § 55.). Rottlerin[8]), Sicopirin[9]), Tanacetin[10]), Tanghinin[11]), Taraxacin[12]), Xylosteïn[13]), Xanthosclerotin oder Scleroxanthin[14]).

§ 157. Unter den in Aether löslichen Pflanzenbestandtheilen will ich endlich noch eine Anzahl solcher hier zusammenstellen, welche man in Flechten aufgefunden hat. Ein Theil derselben hat die Eigenschaften von Säuren, z. B. die

---

[1]) Siehe Lerch im Chem. Ctrbl. Jg. 1846 p. 449.
[2]) Vergl. Nölting & Kopp im Monit. scientif. (3 Ser.) T. 4 p. 920 (1874).
[3]) Vergl. Walz im N. Jahrb. f. Pharm. B. 14 p. 345 (1861).
[4]) Vergl. Vogel u. Reinschauer im N. Repert. f. Pharm. B. 5. p. 106 (1856) u. B. 7 p. 1 (1858).
[5]) Vergl. Dulong im Jahrb. Pharm. B. 14 p. 441.
[6]) Vergl. Rademacker.
[7]) Vergl. Wiggers in den Annal. d. Chem. u. Pharm B. 21 p. 40 (1837) u. Goldschmidt u. Weidel, Ber. d. Wien. Akad. B. 74 p. 389 (1877). Siehe auch meine „Ermittel. d. Gifte" 2. Aufl. p. 300 ff. u. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1878 p. 619.
[8]) Vergl. Anderson im Chem. Ctrbl. Jg. 1855 p. 372, desgl. Groves im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1873 p. 161.
[9]) Vergl. Peckolt in der Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 1876 p. 289.
[10]) Vergl. Leroy im Journ. de Chim. med. T. 21 p. 357.
[11]) Vergl. Henry im Journ. de Pharm. T. 10 p. 52.
[12]) Vergl. Kromayer „Die Bitterstoffe" p. 97 u. Polex im Arch. f. Pharm. B. 19 p. 50 (1840).
[13]) Vergl. Hübschmann in der Pharm. Vieteljschr. B. 5 p. 197. u. Enz ib. p. 196 (1856).
[14]) Vergl. Dragendorff und Podwijssotzki a. a. O.

Roccellasäure, welche in Wasser unlöslich ist, aber lösliche Alkalisalze bildet[1]).

Einige sind ferner ausgezeichnet durch die Fähigkeit mit Alkalien, Eisenchlorid, Chlorkalk schön gefärbte Zersetzungsproducte zu liefern, welche für Beziehungen zum Orcin und verwandten Körpern sprechen. Einige endlich haben den chemischen Charakter von Estern und lassen sich unter Einfluss von Alkalien etc. zerlegen zu stärkeren Säuren und Alkoholen. Zu ersteren gehören die

Lecanorsäure (Diorsellinsäure), welche sich mit Chlorkalk (Ueberschuss zu vermeiden) tief roth färbt und welche sich bei 153° zu Orcin und Kohlensäure zerlegt[2]),

Die Orsellinsäure, welche bei 176° und selbst schon beim Kochen mit Alkalilaugen eine ähnliche Zersetzung erfährt[3]). Beide verbinden sich beim Kochen mit Alkohol leicht mit dem Aethyl zu Estern.

Gyrophorasäure ist schwerlöslich in Aether, giebt mit Alkalien Orcin, wird mit Luft und Ammoniak roth[4]).

Parellsäure wird an der Luft nur langsam durch Ammoniak gefärbt[5]).

Ceratophyllin wird mit Eisenchlorid violett und mit Chlorkalk blutroth[6]).

Patellarsäure wird ebenfalls mit Alkalien an der Luft roth, mit Chlorkalk blutroth, mit Eisenchlorid blau.[7])

Evernsäure giebt gleichfalls bei trockener Destillation Orcin, färbt sich bei Gegenwart von Ammoniak an der Luft dunkelroth, mit Chlorkalk aber nur gelb[8]).

Everninsäure (Oxyusnetinsäure?) färbt sich gleichfalls mit Chlorkalk gelb, mit Ammoniak an der Luft nicht.

Usninsäure verhält sich ebenso, wird aber in Kalilösung an der Luft roth und giebt bei der trockenen Destillation Betaorcin[9]).

---

[1]) Vergl. Schunck in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 61 p. 66 u. p. 78, sowie Hesse ib. B. 117 p. 332 (1861).

[2]) Schunck ib. B. 41 p. 157 (1842), B. 54 p. 261 (1845), B. 61 p. 72 (1847), Stenhouse ib. B. 68 p. 57 (1848) u. B. 125 p. 353 (1863) u. Hesse B. 139 p. 22 (1866).

[3]) Vergl. ibid.

[4]) Vergl. Stenhouse ib. B. 70 p. 218 (1849).

[5]) Vergl. Schunck ib. B. 54 p. 274 (1845) u. Strecker ib. B. 68 p. 114 (1848).

[6]) Vergl. Hesse ib. B. 119 p. 365 (1861).

[7]) Vergl. Weigelt im Journ. f. prakt. Chem. B. 106 p. 28 (1869).

[8]) Stenhouse ib. B. 68 p. 86 (1848) u. Hesse ib. B. 47 p. 297 (1861).

[9]) Vergl. Knop in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 45 p. 103 (1843), Rochleder u. Held ib. B. 48 p. 9 (1843), Stenhouse ib. B. 68 p. 97 u. p. 114, Knop u. Schnedermann im Journ. f. prakt. Chem. B. 37 p. 363 (1843), Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 117 p. 343 (1861).

Carbusninsäure[1]) (ist in Aether schwerlöslich), giebt keine Farbenreactionen.

Vulpinsäure (Chrysopikrin) ist leichter in Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich als in Aether, gelb krystallinisch und giebt gelbe Alkalisalze. Kochen mit Barytwasser zersetzt zu Alphatoluylsäure, Oxalsäure und Methylalkohol[2]). Man darf sie demnach schon zu den esterartigen Verbindungen, von denen oben die Rede war, rechnen. Gleiches gilt dann von der (in Aether schwerlöslichen) Erythrinsäure, die man als diorsellinsauren Erythrit auffasst, dem Pikroerythrin = orsellinsauren Erythrit[3]), der Betaerythrinsäure[4]) = orsellinsaurem Betapikroerythrin.

Ueber Pikrolichenin vergl. Alms, Stenhouse und Groves[5]), über Variolinin Robiquet[6]), über Cetrar- und Lichenostearinsäure Schnedermann u. Knop[7]), über Stictinsäure dieselben[8]), über Lobarsäure Knop[9]), über Atranorsäure (Hydrocarbousninsäure?) siehe Paterno, desgl. über Zeorin und Sordidin[10]), über Calycin Hesse[11]).

§ 158. Das Orcin und Betaorcin, welch ich soeben mehrmals als Zersetzungsproducte von Flechtenbestandtheilen genannt habe und welche auch mitunter in Pflanzen fertig gebildet vorkommen, lassen sich in farblosen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Krystallnadeln gewinnen. Sie färben sich an Licht und Luft röthlich, mit Alkalien, mit Chlorkalk und mit Eisenchlorid violett, Orcin mit Ammoniak an der Luft blau, Betaorcin langsam roth. Orcin schmilzt bei 58°, Betaorcin noch nicht bei 109°.

Zur quantitativen Bestimmung des Orcins in Färbeflechten benutzt Reymann[12]), eine Titrirung mit Bromwasser, welches anfangs Monobromorcin und später Tribromorcin liefert. Er versetzt die in einem Stöpselglase befindlichen Orcinlösungen mit soviel titrirten Bromwassers, bis der entstandene Niederschlag gelbliche Färbung angenommen hat und ein Bromüberschuss durch

---

[1]) Siehe Hesse ib. B. 137 p. 241 (1866) u. Ber. d. d. chem. Ges. B. 10 p. 1324 (1877).

[2]) Stein Ch. Ctrbl. Jg. 1864 p. 556 u. Jg. 1865 p. 432. Siehe auch Spiegel in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 13 p. 1629 (1880).

[3]) Vergl. Heeren in Schweiz. Journ. B. 59 p. 313, ferner Schunck, Stenhouse, Strecker, Hesse an schon früher citirten Stellen.

[4]) Siehe Menschutkin im Bullet. de la Soc. chim. (2 Ser.) T. 2 p. 424 (1864) und Lamparter in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 134 p. 243 (1865).

[5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 1 p. 61 (1832) u. ibid. B. 185 p. 14 (1877).

[6]) Annal. de Chim. et de Phys. T. 42 p. 236.

[7]) Annal. der Chem. u. Pharm. B. 55 p. 144 u. p. 159 (1845).

[8]) Jahresb. f. Pharm. Jg. 1845 p. 76.

[9]) Ch. Ctrbl. Jg. 1872 p. 173.

[10]) Ber. d. d. chem. Ges. B. 10 p. 1100 u. p. 1382 (1877).

[11]) ib. B. 13 p. 1816 (1880).

[12]) Ber. d. d. chem. Ges. B. 8 p. 790 (1875).

den Geruch erkennbar ist. Dieser Ueberschuss wird dann nach Zusatz von Jodkaliumlösung mittelst Natriumhyposulfit ermittelt und die Orcinmenge nach den Gleichungen

$$C^7H^8O^2 + Br^2 = HBr + C^7H^7BrO^2$$

und

$$C^7H^7BrO^2 + 2\,Br^2 = 2\,HBr + C^7H^5Br^3O^2$$

berechnet.

Gerbsäuren.

§ 159. Der Fehler, welcher bei der Ermittelung der Gerbsäuren meistens begangen wurde, war der, dass man sich nicht genug die chemische Verschiedenheit der mit dem Namen Gerbsäuren bezeichneten Substanzen vergegenwärtigte. Man begnügte sich meistens damit, den Wirkungswerth eines Reagens gegen Gallusgerbsäure, die wir am leichtesten uns verschaffen können, festzustellen und mit dem so gewonnenen Resultate die Bestimmungen anderer Gerbsäuren zu berechnen. Letzteres würde unter der Voraussetzung statthaft sein, dass alle Gerbstoffe annähernd gleiche Aequivalentgewichte und annähernd gleichen chemischen Wirkungswerth besitzen. Die Unzulässigkeit dieser Prämisse ist in § 52 schon zur Genüge dargethan worden. Hier möge nur noch daran erinnert werden, dass es Gerbstoffe giebt, welche nicht einmal in Bezug auf ihre Constitution eine Vergleichung zulassen. Von manchen Gerbsäuren dürfen wir diesen Augenblick noch annehmen, dass sie Glycoside sind, welche unter Einfluss von verdünnten Säuren zu Glycose und einem anderen Spaltungsproduct zerlegt werden. Bei einer Anzahl von Gerbstoffen müssen wir aber schon heute den glycosidischen Charakter läugnen.

§ 160. Es wird demnach bei der Charakteristik einer neu aufgefundenen Gerbsäure von Werth sein mitzutheilen, ob man sie als Glycosid erkannt habe, oder nicht (§ 61). Die betreffende Untersuchung wird man hier derart ausführen, dass man gewogene Mengen der Säure in zugeschmolzenen Glasröhren mit 1—2 procentiger wässriger Salzsäure einige Stunden bei 100° erwärmt, nach dem Oeffnen der Röhre zunächst abwartet, ob sich ein in kaltem Wasser schwerlösliches Zersetzungsproduct abscheidet. Ist dem so, so kann man dieses abfiltriren, wird aber gut thun, sich durch Ausschütteln des Filtrates mit Aether, Essigäther oder Chloroform zu überzeugen, ob nicht noch in Lösung gebliebene Antheile des oder der neben Glycose entstandenen Zersetzungsproducte auf diesem Wege zu entfernen sind. Erst nachdem dieses so weit als möglich erreicht worden, untersucht man die durch Erwärmen von Aether- oder Chloroformresten befreite wässrige Flüssigkeit auf Glycose (§§ 61, 83 ff. und 200 ff.)

Die Zersetzungsproducte, welche unter solchen Umständen event.

neben Glycose erhalten werden, sind mitunter krystallinisch, z. B. die Gallussäure aus den Gerbstoffen der Galläpfel, Sumach, Myrobalanen, Dividivi (conf. § 151) und die (gelbe) Ellagsäure der Granat- und der Ellagengerbsäure der Bablahfrüchte. Meistens erhält man aber als Spaltungsproducte aus Gerbsäuren amorphe, in reinem und säurehaltigem Wasser, auch in reinem Aether schwerlösliche in ammoniakhaltigem Wasser und Weingeist leichtlösliche, meist auch dunkelgefärbte Substanzen, welche in allen wesentlichen Eigenthümlichkeiten mit den in §§ 48 und 108 erwähnten Phlobaphenen übereinstimmen. Sie sind z. Th. schwerlöslich genug, um bei der quantitativen Bestimmung der Gerbstoffe Berücksichtigung finden zu können. Namentlich wenn man die nach Einwirkung der Salzsäure resultirende Flüssigkeit austrocknet und dann wieder mit Wasser behandelt, bleiben sie oft fast unlöslich zurück.

Solche phlobaphenartigen Zersetzungsproducte liefern uns z. B. die Eichen-, Weiden-, Ulmen-, Tannen-, Birken-, Acacienrindengerbstoffe, desgl. Rheum-, Filex-, Ledum-, Weingerbsäure und viele andere.

Die Phlobaphene nähern sich in ihrem chemischen Charakter schon sehr manchen Harzen, mit denen sie die Schwerlöslichkeit in reinem Wasser und die Löslichkeit in Alkohol theilen. Durch ihre Löslichkeit in ammoniakhaltigem Wasser unterscheiden sie sich meistens von den Harzen, theilen aber wieder mit denselben die Zersetzungsproducte bei Einwirkung von schmelzendem Alkali (conf. § 42). Auch zu dem Lignin und Suberin scheinen diese Phlobaphene Beziehungen zu haben.

Die in § 48 erwähnten Phlobaphene können, wie gesagt, schon unter unsern Händen aus Gerbsäuren entstanden sein, während die in § 108 bezeichneten wohl bereits im Untersuchungsobjecte präformirt waren, als unsere Analyse begonnen wurde. Kleine Antheile der ersteren können übrigens gleichfalls direct aus dem Object extrahirt sein, da sie trotz ihrer Unlöslichkeit in reinem Wasser durch Solutionen von Gerbsäure, Zucker und andere Substanzen aufgenommen werden. Letzteres erfolgt in der Regel um so leichter je concentrirter solche Solutionen sind.

§ 161. Mitunter kann die Bestimmung des glycosidischen Charakters einer Gerbsäure recht schwierig werden, einerseits weil es nicht immer ganz leicht ist, von der Gerbsäure die sie begleitende Glycose zu trennen, andererseits weil manche Gerbstoffe eine grosse Neigung zur Zersetzung haben und weil dabei unter Umständen zunächst Producte entstehen, welche noch durch ähnliche Wirkung auf Haut, Leim etc. ausgezeichnet sind, wie die Gerbstoffe selbst. Schon bei der Gallusgerbsäure nimmt man derartiges wahr; namentlich wenn sie längere Zeit in wässriger Lösung erwärmt wird, erfährt sie offenbar eine Dissociation zu einer Polygallussäure und Zucker. Auch bei einigen Gerbsäuren

aus Rinden etc. scheint eine partielle Abspaltung von Glycose möglich zu sein, ohne dass dadurch die Wirkung auf Leim etc. gleich ganz verloren würde. Sie wird hier aber selbst beim Stehen in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur bald verringert. Aus den angegebenen Gründen hat man sich nicht zu wundern, wenn man gerade in den Angaben über Glycosidnatur einer Gerbsäure oft verschiedene Ansichten verbreitet findet und wenn man namentlich bei Ermittelung der aus gewissen Gerbsäuren abspaltbaren Glycosequantitäten oft zu sehr verschiedenen Resultaten gelangte.

§ 162. Die Leichtzersetzbarkeit der Gerbstoffe macht nun aber auch die Reindarstellung derselben, wie wir sie zum Zweck genauerer Untersuchung ausführen möchten, sehr schwierig und wir können wohl dreist behaupten, dass die Mehrzahl der bisher beschriebenen hierher gehörigen Substanzen noch nicht völlig rein den Autoren vorgelegen habe.

Ausser den bereits in §§ 49—51 und 60 gegebenen Rathschlägen für die Reindarstellung der Gerbstoffe will ich hier noch folgende anführen:

1) Wird es sehr empfehlenswerth sein, dass man die Gerbstoffe, falls sie aus alkoholischen Auszügen von Pflanzen abgeschieden werden sollen, nach Abdunsten dieser sogleich mit grösseren Mengen von Wasser aufnimmt. Häufig kommen sie in solchen Auszügen in Gemeinschaft mit harzartigen und phlobaphenartigen Substanzen vor. Die Erfahrung lehrt aber, dass concentrirtere wässrige Auszüge von Gerbsäuren, letztere, auch wenn sie sonst in Wasser unlöslich sind, aufnehmen (§ 160).

2) Ist es rathsam bei der Fällung des wässrigen Filtrates mit Bleiacetat dieses successive zuzusetzen und die ersten (meistens intensiver gefärbten) Antheile ebenso wie die letzten Theile des Niederschlages nicht zur Darstellung des Gerbstoffes zu verwerthen, weil sie in der Regel ziemlich viele fremde Materien enthalten.

3) Rathe ich, das Auswaschen des Bleiniederschlages, ebenso wie die Zersetzung mit Schwefelwasserstoff so schnell als möglich auszuführen, weil im Bleitannate leicht Secundärzersetzungen vor sich gehen.

4) Möge man, wo es irgend möglich ist, das Verdunsten der nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies resultirenden Flüssigkeit bei Luftverdünnung vornehmen und auch dieses nur bis zur beginnenden Syrupdicke durchführen. Den Rest des Wassers beseitige man durch Aufbewahren über conc. Schwefelsäure und Kalk bei Zimmertemperatur, eventuell unter Anwendung des Vacuums.

Zweckmässig wird es in vielen Fällen auch sein, vor dem in 4) erwähnten Eindampfen die Flüssigkeit mit Aether oder Essigäther auszuschütteln. Wäre z. B. Gallussäure vorhanden, so liesse sich diese so zuvor entfernen.

Eine Reinigung mancher Gerbstoffe lässt sich auch dadurch

erreichen, dass man sie in Wasser löst, die Solution weiter mit Chlornatrium versetzt und dann den Gerbstoff mit Hülfe von Essigäther oder ähnlichen Lösungsmitteln ausschüttelt. In dieser Weise hat z. B. Loewe die Sumachgerbsäure[1]) und einige andere und Raabe die Ratanhiagerbsäure[2]) isolirt. Zu bemerken ist hierbei übrigens, dass Gallussäure schon vor Zusatz des Kochsalzes durch Essigäther ausgeschüttelt werden muss, dass einzelne Gerbsäuren schon theilweise gefällt werden, wenn man ihre Wasserlösungen mit Chlornatrium sättigt. Dass einige Gerbstoffe auch durch Schwefelsäure und andere Mineralsäuren aus ihren wässrigen Solutionen niedergeschlagen werden, ist bekannt, ebenso aber auch wohl, dass man auf diesem Wege selten die Gerbsäuren in für unsere Zwecke genügender Reinheit erhält.

§ 163. Mitunter ist in der Literatur von Gerbstoffen die Rede gewesen, welche, nachdem sie abgeschieden worden, in kaltem Wasser nicht mehr löslich waren. Letzteres war z. B. der Fall beim Erlengerbstoff[3]), Hopfengerbstoff[4]) und einigen Anderen. Möglich, dass auch hier in einzelnen Fällen während der Bearbeitung schon eine partielle Zersetzung erfolgt ist (§§ 48 und 161). Jedenfalls wird man Ursache haben, da wo in kaltem Wasser schwerlösliche Gerbstoffe zu erwarten sind, die Zersetzung des Bleiniederschlages durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Weingeist vorzunehmen.

Ausserdem schliessen sich an die Gerbstoffe eine Anzahl von Verbindungen an, welche in einzelnen Eigenthümlichkeiten, z. B. der Fällbarkeit durch Bleiacetat, dem einen oder anderen derselben nahe stehen, in kaltem Wasser aber schwerlöslich sind. Zu solchen Substanzen rechne ich z. B. das Paeoniofluorescin[5]).

§ 164. In manchen Fällen kommen in ein und derselben Pflanze zwei oder mehr verschiedene Gerbstoffe vor, so findet sich z. B. in der Eichen- und Weidenrinde neben dem eigentlichen Rindengerbstoff[6]) eine kleine Menge von Gallusgerbsäure, so in Myrobalanen und Dividivifrüchten neben Gallusgerbsäure der Ellagengerbstoff[7]). Ist derartiges zu vermuthen, so muss man sich bemühen, auf dem Wege der fractionirten Fällungen über diese Verhältnisse Auskunft zu erhalten, oder man muss, falls dies nicht gelingen will, versuchen, aus den Zersetzungsproducten, welche der

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 12. p. 128 (1873) und B. 14 p. 35 u. 44 (1875).

[2]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1880 p. 577.

[3]) Vergl. Reichardt im Ch. Centrbl. N. F. Jg. 1 p. 12.

[4]) Siehe Etti im Polyt. Journ. B. 288 p. 354 (1878), desgl. Bissell im Americ. Journ. of Pharm. Ser. 4 V. 49 p. 582 (1877).

[5]) §§ 44 und 147.

[6]) Vergl. Johanson a. a. O.

[7]) Vergl. Loewe in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 35 u. 44 (1875).

Gerbstoff beim Erwärmen mit Säuren liefert, seinen Zweck zu erreichen. Bei der Untersuchung der Eichen- und Weidenrinde führte der letztere Weg zum Ziele. Eichenroth lässt sich nicht durch Aether ausschütteln, Gallussäure wohl.

§ 165. In Folgendem will ich noch einige Notizen über einige wichtigere Gerbstoffe geben und zwar will ich mit solchen beginnen, deren glycosidischer Charakter nach den bisherigen Erfahrungen geleugnet werden muss und die bei trockener Destillation (§ 43) hauptsächlich Brenzcatechin bilden. Zu ihnen gehört die

Catechugerbsäure, welche wahrscheinlich durch Wasseraustritt aus dem Catechin (Catechusäure) hervorgeht [1]). Will man sie z. B. bei Werthbestimmung des Catechuextractes quantitativ ermitteln, so kann dazu mit gutem Erfolg Leimlösung (1 Th. Gelatine in 100 Th. kalt gesättigter Salmiaklösung) in der in § 52 XII angezeigten Weise benutzt werden, vorausgesetzt, dass man auch zu der Gerbstofflösung Chlorammonium setzt [2]). Lehmann hat gezeigt, dass innerhalb gewisser Grenzen die Verdünnung der Flüssigkeit keinen bedeutenden Einfluss auf das Gelingen des Versuches ausübt, dass es gut ist, die Abscheidung des Niederschlages während der Titrirung durch Zusatz von Glaspulver und starkes Umrühren zu beschleunigen und dass sich das Ende des Versuches finden lässt, wenn man auf schwarzer Unterlage einen Tüpfelversuch mit einem durch ein Filterrohr abgesogenen Tropfen der durch Abstehen geklärten Mischung und etwas Leimlösung macht. Zu der zu titrirenden Gerbsäurelösung setzt man ein gleiches Volum gesättigter wässriger Chlorammoniumlösung. Für jeden CC. der verbrauchten Leimlösung kann 0,0139 g Catechugerbsäure berechnet werden. Andere Bestandtheile des Catechus werden durch Leim nicht niedergeschlagen.

Bei der Werthbestimmung des Catechus ist übrigens auch die Catechusäure (§ 151), aus welcher bekanntlich leicht die Gerbsäure hervorgeht, zu berücksichtigen. Da sie durch Leim nicht gefällt wird, so lag es nahe, eine summarische Bestimmung von beiden Substanzen mittelst Chamäleon zu versuchen (vergl. § 52 VII), von dem Resultat letzterer die durch Leim ermittelte Gerbsäuremenge abzuziehen und den Rest als Catechin in Rechnung zu bringen.

Die von Lehmann ausgeführten Controleversuche ergaben aber, dass auf diesem Wege die Menge des Catechins etwas zu hoch gefunden wurde, weil noch andere auf Chamäleon wirkende

---

[1]) Vergl. Etti in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 186 p. 327 (1878). Desgl. auch Ztschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 285 (1873) und B. 13 p. 113 (1874) u. Journ. f. pr. Chem. B. 105 p. 32.

[2]) a. a. O. p. 41 u. Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1881 No. 18.

Substanzen im Catechuauszuge vorhanden sind. Besser war es, wie gesagt, das Catechin durch Aether nach § 151 auszuschütteln und dann erst die Titrirung des letzteren mit Chamäleon auszuführen, bei der für je 16 Th. wirksamen Sauerstoffs 4,84 Th. Catechin anzusetzen sind.

Ratanhiagerbsäure [1]) giebt unter Einfluss von schmelzendem Kali, ebenso wie die zuletzt besprochenen beiden Substanzen, neben Phloroglucin Protocatechusäure als Zersetzungsproduct. Auch für sie hat Günther eine Bestimmung mit Leimlösung empfohlen, bei welcher für 1 CC. der letzteren 0,01302—0,01323 g Ratanhiagerbsäure berechnet werden können. In den Bleiniederschlägen, welche ziemlich beständig, aber nicht ganz unlöslich in Wasser sind, fand Günther resp. 31,26 und Raabe 33,4 % Bleioxyd, im Kupfersalze Raabe 16,64 % Kupferoxyd [2]).

Moringerbsäure, welche in dem Gelbholze von Morin und Maclurin begleitet ist, wird ebenfalls unter Einfluss schmelzenden Kalis zu Protocatechusäure und Phloroglucin zerlegt. Von diesen Substanzen liegt das Morin in den Gelbholzauszügen in einer Kalkverbindung vor, welche in kaltem Wasser äusserst schwerlöslich ist, welche sich aus den heissbereiteten Auszügen beim Erkalten abscheidet und das Morin an schwefelsäurehaltigen Alkohol abgiebt. Morin krystallisirt aus Alkohol in gelben, in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslichen Nadeln, es giebt in siedender alkoholischer Lösung mit Bleiacetat eine orangerothe Bleiverbindung mit 58,4% Bleioxyd.

Moringerbsäure wird nach Loewe durch Essigäther aus Wasserlösung in Gemeinschaft mit Maclurin aufgenommen. Nach Verdunsten des Essigäthers in kaltem Wasser gelöst, kann sie durch Chlornatrium amorph gefällt werden, während Maclurin erst später aus dieser Flüssigkeit auskrystallisirt. Letzteres ist in einer Mischung gleicher Vol. Wasser und gesättigter Kochsalzlösung unlöslich, während die Gerbsäure von derselben aufgenommen wird. Die Moringerbsäure giebt ein Bleisalz mit 64,23% Bleioxyd. Eine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung dieser Säure ist bisher nicht bekannt geworden.

Nachdem der glycosidische Charakter der Ratanhiagerbsäure bezweifelt worden, muss eine erneuerte Untersuchung der Kino- und Tormentillgerbsäure, sowie der der letzteren sehr ähnlichen Bistortagerbsäure als wünschenswerth bezeichnet

---

[1]) Vergl. Raabe a. a. O., welcher den glycosidischen Charakter bestreitet und das Ratanhiaroth aus der Gerbsäure durch Wasseraustritt entstehen lässt. Siehe ferner Ch. Ctrbl. Jg. 12 p. 467 (1867) u. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 143 p. 270 (1867), wo Grabowski, wie früher Wittstein, noch behauptet, bei der Zersetzung Glycose erhalten zu haben.

[2]) Möglich, dass noch ein zweites Kupfersalz mit 22—23% CuO existirt, wenigstens machen das einige Versuche von Günther wahrscheinlich.

werden [1]). Auch aus diesen Gerbstoffen lassen sich durch Kalihydrat die schon mehrfach genannten Zersetzungsproducte isoliren. Die Kinogerbsäure zeichnet sich übrigens durch die Neigung in Alkohollösung allmälig zu gelatiniren aus. Sie kann nach Günther, ebenso wie die Gerbsäure der Tormentillwurzel durch Titriren mit Leimlösung ähnlich wie Catechugerbsäure (s. oben und § 52 XII) ermittelt werden, wobei 1 CC. Leimlösung 0,0130 g Kinogerbstoff und 0,0168 g Tormentillgerbstoff entsprechen würde.

Ueber Ellagengerbsäure siehe später.

Gerbstoff der Rosskastanie [2]) giebt gleichfalls keinen Zucker als Zersetzungsproduct. Der Gerbstoff wird durch Kochsalz und saures Kaliumsulfit aus Wasserlösung z. Th. niedergeschlagen. Er liefert beim Erwärmen seiner wässrigen oder alkoholischen Lösungen mit Salz- oder Schwefelsäure eine dunkelkirschrothe Flüssigkeit, aus welcher sich zinnoberrothe Flocken abscheiden, durch Kaliumbichromat wird er dunkel gefärbt und giebt damit braunen Niederschlag, von Eisenchlorid wird er grün, in Ammoniaklösung violett gefärbt, durch Brechweinstein nicht gefällt. Eine Methode zur genauen quant. Bestimmung des Gerbstoffes fehlt.

Unter den glycosidischen Gerbsäuren wollen wir zunächst einiger solcher hier gedenken, welche bei der Zersetzung unter Einfluss kochender verdünnter Säuren neben Glycose krystallinische Zersetzungsproducte geben. Zu ihnen gehört vor allen die

Galläpfelgerbsäure, von deren Spaltungsproduct, der Gallussäure, schon in § 151 die Rede war. Ihre quantitative Bestimmung macht verhältnissmässig am wenigsten Mühe, weil sowohl durch Titriren mit Leimlösung, wie durch Kaliumhypermanganat ziemlich genaue Resultate zu erlangen sind, ebenso auch gewichtsanalytische Ermittelungen durch Fällung als Zinnoxydul-, Kupfer- und Bleiverbindung ziemlich gut ausfallen können. Auf einige Fehlerquellen muss allerdings auch hier aufmerksam gemacht werden, so zunächst darauf, dass, wenn die Gerbsäure durch Wasser aus Pflanzentheilen in Gemeinschaft mit Pflanzenschleim und Gallussäure extrahirt worden ist, der Schleim auch die Gallussäure durch Leim fällbar macht. Bei Extraction mit Weingeist wäre die Gegenwart des Schleimes ausgeschlossen. Dass weiter bei der Titrirung mit Chamäleon auch Gallussäure wirkt, ist schon hervorgehoben worden. Man muss sie entweder zunächst durch Ausschütteln entfernen, oder man muss, wie schon Löwenthal vorschlug und wie in

[1]) Ueber den Gerbstoff des Kino siehe Eisfeldt in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 91 p. 101 (1854), über das krystallinische Zersetzungsproduct desselben, Kinoin, Etti in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 11 p. 1879 (1878). — Den Tormentillgerbstoff bespricht Reinbold in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 145 p. 3 (1868).

[2]) Vergl. Chem. Ctrbl. Jg. 10 p. 318 (1865) u. Jg. 12 p. 513 (1867).

§§ 52 und 53 angegeben wurde, zwei Titrirungen ausführen, zu deren einer die unveränderte Lösung genommen und demnach Gerb- und Gallussäure gefunden wird, während zur zweiten ein Antheil der Lösung benutzt wird, dem man zuvor mittelst Leim oder Haut die Gerbsäure entzogen hat, so dass nur Gallussäure wirken kann. Auch bei der Fällung mit Kupfer- oder Bleiacetat (nicht bei der mit Zinnchlorürchlorammonium) würde ein Theil vorhandener Gallussäure in den Niederschlag gelangen, auch hier wäre diese demnach zuvor fortzuschaffen. Der Zinnniederschlag der Galläpfelgerbsäure hat 19,77—19,79 % Zinnoxydul, vorausgesetzt, dass man aus annähernd zweiprocentiger Lösung fällt. Im Bleiniederschlage (aus gleich starker Lösung) findet man 50 % Bleioxyd, im Kupferniederschlage 38,28 %.

Auch die Methode von Hammer lässt sich, wie schon gesagt, vorläufig beim Galläpfelgerbstoff noch am ersten verwenden.

Die Gerbstoffe des Sumach[1]), der Knoppern, Vallonen und Algarobilli[2]) entsprechen der eben erwähnten Gerbsäure vollkommen und Alles, was über diese gesagt ist, gilt auch für sie. Namentlich muss auch hervorgehoben werden, dass sie stets von Gallussäure begleitet in den betreffenden Droguen vorkommen.

In einigen dieser ist der Gallusgerbstoff durch sog. Ellagengerbsäure begleitet, welche auch in den Myrobalanen, der Dividivi und den Bablahfrüchten in namhafter Menge vorkommt[3]).

Diese Ellagengerbsäure, die übrigens, soweit aus den Versuchen Loewe's hervorgeht, nicht glycosidisch ist, unterscheidet sich von der Gallusgerbsäure dadurch, dass sie unter Einfluss von verd. Säuren beim Kochen oder selbst mit Wasser allein bei 108 bis 110° statt Gallus- Ellagsäure liefert. Letztere kann in schwefelgelben Krystallen erhalten werden, welche selbst in kochendem Wasser und in Aether fast unlöslich, in Weingeist schwerlöslich sind. Trotz ihrer Schwerlöslichkeit in Aether kann man aber kleine Mengen der Säure durch Aether aus Wasser ausschütteln. Mit Eisenchloridlösung übergossen, wird sie anfangs grün, dann tintenfarben, durch Bleizucker wird sie aus Weingeistlösung als Bleisalz mit 63 % PbO gefällt, in Kalilauge löst sie sich leicht. Trocken mit Zinkstaub erhitzt, liefert sie den Kohlen-

[1]) Vergl. Günther, „Beitr. z. Kenntn. der im Sumach, in Myrobalanen und Dividivi vorkommenden Gerbsäuren". Diss. Dorpat 1871. Desgl. Loewe in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 128 (1873), B. 14 p. 46 (über Knopperngerbsäure).

[2]) Siehe Godeffroy in der Ztschr. d. östr. Apoth.-Ver. Jg. 1879 p. 132.

[3]) Vergl. Günther a. a. O., desgl. meine Bemerkungen im Jahresberichte f. Pharmacie. Jg. 1875 p. 192, ferner Loewe in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 128, B. 14 p. 35 u. p. 44.

wasserstoff Ellagen ($C^{14}H^{10}$), der mit Pikrinsäure nicht verbunden werden konnte.

Ob die Ellagengerbsäure bereits rein dargestellt worden, desgleichen ob sie identisch mit der Granatgerbsäure ist[1]), mag vorläufig dahingestellt sein. Letztere liefert nach Reinbold bei der Zersetzung gleichfalls Ellagsäure. Specialmethoden zum Nachweis dieser beiden Substanzen sind bisher nicht veröffentlicht worden.

Auch im Thee kommt Gallusgerbsäure und Gallussäure vor, dieselben sind hier aber von Quercetin, welches auch im Sumach sich finden könnte (§ 152), und der sog. Boheasäure begleitet[2]), welche sich beim Zumischen von Bleiacetat zu heissem Theeaufguss nicht ausscheidet, sondern erst gefällt wird, wenn man das Filtrat von den ersten Niederschlägen durch Ammoniak alkalisch macht. Sie ist blassgelb, amorph, in Weingeist leichtlöslich.

Kaffeegerbsäure[3]) giebt bei der Zersetzung neben Zucker die krystallinische Kaffeesäure, welche in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwerlöslich ist, mit Eisenchlorid grasgrün, dann mit Soda dunkelroth wird, Silbersalze beim Erwärmen, nicht aber alkalische Kupferlösung reducirt. Bei trockener Destillation giebt sie, ebenso wie die Gerbsäure selbst, Brenzcatechin. Auch die Kaffeegerbsäure wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Ihre Lösung in Ammoniak wird an der Luft grün (Viridinsäure). Nach den Untersuchungen von Günther kann sie durch Leim-, Kupfer-, Bleifällung nicht quantitativ bestimmt werden. Am ersten könnte man sie wohl noch durch Titrirung mit Chamäleon annähernd richtig ermitteln.

Durch amorphe, den Phlobaphenen ähnliche Zersetzungsproducte (conf. § 160) sind folgende, vorläufig noch von manchen Autoren für glycosidisch gehaltene Gerbsäuren ausgezeichnet (siehe übrigens unten die Anmerkung).

Eichenrindengerbstoff, dem wahrscheinlich auch der Gerbstoff der Weiden- und Ulmenrinde identisch ist[4]). Er gehört zu den wenig beständigen Gerbsäuren und bietet deshalb nicht nur der Reindarstellung, sondern auch der quantitativen Be-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 143 p. 285 (1867). Bemerken will ich, dass auch in der Granatrinde die Ellagsäure liefernde Substanz neben Gallusgerbstoff vorkommt und dass Reinbold durch Spaltung ersterer Zucker erhalten hat.

[2]) Vergl. Hlasiwetz in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 142 p. 233.

[3]) Siehe Hlasiwetz in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 142 p. 220 (1867), ferner Mulder u. Olaanderen im Jahresb. f. Chem. Jg. 1858 p. 261.

[4]) Vergl. E. Johanson „Beitr. z. Chemie der Eichen-, Weiden- und Ulmenrinde". Diss. Dorpat 1875, ferner Grabowski in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 145 p. 1 (1868). Ueber Eichenroth etc. siehe auch Böttinger ib. B. 202 p. 269 (1880). Loewe hat neuerdings den glycosidischen Charakter des Eichenrindengerbstoffes bestritten. Vergl. Ztschr. f. anal. Chem. B. 20 p. 208 (1881). Das aus dem Gerbstoff freiwerdende Eichenroth hält Loewe für eine Art Anhydrid, entstanden aus dem ersteren durch Abgabe von 4 oder 3 Mol. Wasser.

stimmung ungewöhnlich grosse Schwierigkeiten (§ 161). Namentlich scheint sein Blei- und Kupfersalz sehr disponirt zu sein, unter Einwirkung von Luft und Wasser sich zu zersetzen, aber selbst schon in wässriger Lösung scheint er nur kurze Zeit ohne Zersetzung bestehen zu können. Aus diesem Grunde haben Bestimmungen des Gerbstoff mit Leim oder Chamäleon nur dann einen Werth, wenn sie mit ganz frisch bereiteten Auszügen ausgeführt werden. Da nun aber auch durch Wasser aus Eichenrinde Schleimsubstanzen etc. aufgenommen werden, welche auf die ebenerwähnten Reagentien wirken, so entsteht auch dadurch ein Fehler. Durch Alkohol können diese letzterwähnten Substanzen allerdings ausgeschlossen werden, leider aber können wir bei Gegenwart von Weingeist nicht mit Leim oder Kaliumhypermanganat titriren. Wir müssen demnach hier sowohl, falls wir eine Extraction der Rinde mit Weingeist vornehmen, als auch wenn wir aus Wasserauszügen mit Weingeist fremde Substanzen gefällt hatten, destilliren, was schwerlich ohne partielle Zersetzung des Gerbstoffes auszuführen ist. Das Beste ist hier wohl die Rinde direct mit Weingeist zu extrahiren, die Tinctur bei Luftverdünnung zu destilliren, den Rückstand in Wasser aufzunehmen, rasch zu filtriren und sogleich die Ermittelung der Gerbsäure mit Leim oder Chamäleon auszuführen (conf. §§ 51 und 52 VII und XII); dass nach den Untersuchungen von Günther dieser Gerbstoff bei sonstiger grosser Verschiedenheit mit demjenigen der Galläpfel gleichen Wirkungswerth gegen Chamäleon zeigt, hat für die Einstellung des Titers seinen Werth. Für die Fällung mit Leim ist zu bemerken, dass eine völlig mit Salmiak gesättigte Lösung Gerbsäure abscheidet und dass es besser ist etwa in derselben Weise wie bei der Catechugerbsäure zu titriren. Eichengerbstoff ist in Aether schwerlöslich, in Wasserlösung wird er durch Eisenoxyduloxydsalze tintenfarben und besitzt im Uebrigen die in §§ 49 und 51 angegebenen Eigenschaften. Das mit geringem Ueberschuss von Bleiacetat gefällte Salz der Eichenrindengerbsäure hat 56—57 % Bleioxyd, das Kupfersalz 29,5% Kupferoxyd. Das Eichenroth, welches durch Spaltung aus der Gerbsäure hervorgeht, ist identisch mit dem in der Rinde vorkommenden Phlobaphen. Es färbt sich mit Eisensalzen gleichfalls schwarz, zerlegt sich mit schmelzendem Kali zu Protocatechusäure und Phloroglucin und hat ferner die in §§ 108 und 160 angegebenen Eigenschaften der Phlobaphene.

Die bisher wenig untersuchten Gerbstoffe der Fichten[1]), Birken, mancher Acacienarten etc. dürften in vielen wesentlichen Punkten mit der Eichenrindengerbsäure übereinstimmen.

---

[1]) Vergl. Kawalier in den Wiener Akad. Ber. B. 11 p. 354 ff., Rochleder und Kawalier ib. B. 29 p. 22 ff. und Wittstein, Vierteljschr. f. pr. Pharm. B. 3 p. 14 (1854).

Die Filixgerbsäure[1]) giebt neben Zucker beim Kochen mit Säuren ziegelrothe Flocken von Filexroth, welches dem Chinaroth sehr ähnlich ist. Dieses spaltet sich unter ähnlichen Verhältnissen aus der sehr leichtzersetzlichen

Chinagerbsäure[2]) ab, von welcher hier bemerkt werden mag, dass ihr Bleisalz sich ziemlich leicht in Essigsäure auflöst.

Die Chinovagerbsäure[3]) giebt unter ähnlichen Umständen nach Hlasiwetz neben Zucker das in Aether leichtlösliche Chinovaroth.

Ueber Ipecacuanhagerbsäure[4]) schrieb Willigh und Podwijssotzki, über

Leditannsäure gleichfalls Willigh[5]) und Rochleder und Schwarz[6]),

Ueber Nucitannsäure Phipson[7]), über den Gerbstoff der Maté Arata[8]), über Celastrusgerbsäure Dragendorff[9]).

Ueber einige andere Gerbsäuren ist nachzulesen in Kraut. „Handb. d. org. Chemie" B. 4 Abth. 1.

Sonstige Glycoside.

§ 166. Eine der Chinovagerbsäure nahestehende Substanz, die aber nicht ohne Weiteres zu den Gerbsäuren gerechnet werden darf, liegt in dem glycosidischen Cyclopin vor, welches Greenish[10]) im sog. Cap- oder Buschthee auffand. Dasselbe ist in Wasser leichtlöslich, durch Bleiacetat fällbar und wird auch durch Digestion mit Bleioxydhydrat aus dem Wasserauszuge absorbirt. Bei Gegenwart von Alkohol wird es aus der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff frei gemacht, aus der Lösung in abs. Alkohol durch Aether gefällt. Kocht man Cyclopin mit 4 procentiger Salzsäure

---

[1]) Siehe Malin in d. Chem. Ctrbl. Jg. 12 p. 468 (1867). Ueber Tannaspidsäure u. Pteritannsäure, deren erstere Malin für unreines Filexroth hielt, siehe Luck ibid. Jg. 1851 p. 657 u. 676. Vergl. auch Grabowski in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 142 p. 279 (1867).

[2]) Vergl. Reinbold in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 143 p. 270 (1867) und Schwarz im Chem. Ctrbl. Jg. 1852 p. 193.

[3]) Siehe Hlasiwetz in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 79 p. 130 (1851).

[4]) Journ. f. prakt. Chem. B. 51 p. 404 und Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1880 p. 1.

[5]) Chem. Ctrbl. Jg. 1852 p. 790.

[6]) Ztschr. f. Chem. B. 5 p. 668 (1869).

[7]) ib. p. 812.

[8]) Jahresb. f. Pharm. Jg. 1878 p. 164. Vergl. auch Byasson ib.

[9]) Arch. f. Pharm. B. 12 p. 113 (1878).

[10]) Sitz.-Ber. d. Dorpater Naturforschergesellschaft. Jg. 1880 p. 345. Begleitet ist in der erwähnten Drogue das Cyclopin durch das krystallinische, in Aether und Alkohol lösliche, in Wasser schwerlösliche Cyclopiafluorescin, welches in Kalilauge mit gelber Farbe unter Annahme einer schönen Fluorescens in Grün gelöst wird.

einige Stunden, so wird neben Glycose das in Aether unlösliche Cyclopiaroth erhalten, schnell färbt sich die Lösung bei Einwirkung stärkerer Salzsäure tiefroth. Cyclopin fällt Leim und Brechweinstein nicht, schmeckt auch nicht adstringirend. In der Pflanze geht es, wie es scheint, leicht in das in abs. Alkohol unlösliche Oxycyclopin über, welches analoge Zersetzungsproducte wie das Cyclopin liefert.

Noch auf ein anderes Glycosid, welches selbst schon beim Kochen mit sehr verdünnten Säuren ein intensiv gefärbtes Zersetzungsproduct liefert, will ich hier gleich aufmerksam machen. Es ist das Rhinanthin, welches in den Samen von Rhinanthus-, Alectorolophus- und Melampyrum-Arten aufgefunden worden ist [1]). Dasselbe kann in farblosen Krystallnadeln erhalten werden, welche in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich, unfällbar durch bas. Bleiacetat sind. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure liefert es das in Wasser unlösliche dunkelblaugrüne Rhinanthogenin.

Uebrigens haben auch einige Alkaloide die Eigenschaft, beim Kochen mit sehr verdünnten Säuren intensiv (roth) gefärbte Zersetzungsproducte zu liefern, so z. B. das Rhoeadin, das Thebain. (§ 189.)

§ 167. Für obige, sowie für eine grosse Anzahl anderer Glycoside ist es bemerkenswerth, dass sie zwar in Alkohol mehr oder minder leichtlöslich sind, dass sie aber von Aether nicht oder nur schwer aufgenommen werden. Sind auch in den voraufgehenden Abschnitten bereits einzelne Glycoside erwähnt worden, weil sie sich an andere dort abzuhandelnde Körper in Bezug auf Genese etc. anschlossen, so musste doch auch für sie häufig angemerkt werden, dass sie ein ähnliches Verhalten gegen Aether zeigen (vergl. Convolvulin § 153, Digitaleïn und Digitonin § 155, Chrysophan § 148 etc.). Man darf in der That wohl behaupten, dass in der Mehrzahl der Fälle die bisher bekannt gewordenen Glycoside in Aether schwerlöslich sind.

Einige der bekannten glycosidischen Substanzen sind ferner stickstoffhaltig, die Mehrzahl aber ist stickstofffrei.

In Bezug auf die Zersetzungsproducte, welche unter Einfluss von Fermenten oder Säuren aus Glycosiden neben Zucker hervorgehen, habe ich zu bemerken, dass einzelne derselben leichtflüchtig und durch charakteristischen Geruch ausgezeichnet sind, dass aber die Mehrzahl der bekannten Glycoside schwerflüchtige, geruchlose Spaltungsproducte liefert.

In folgendem will ich einige der bekannteren in Alkohol löslichen Glycoside zusammenstellen und zwar zunächst solche, welche bei der Zerlegung ein leichtflüchtiges Spal-

[1]) Vergl. Ludwig im Arch. f. Pharm. B. 142 (N. F.) p. 199 (1870).

tungsproduct ergeben, dabei aber stickstoffhaltig sind. Es gehören hierher das

Amygdalin und Laurocerasin[1]). Beide lösen sich in kaltem Wasser ziemlich leicht (Amygd. in 12 Th.), desgleichen in siedendem Alkohol von 0,819 spec. Gew., schwerer in kaltem Weingeist. Aus Alkohollösung werden sie durch Aether gefällt, in Petroläther sind sie unlöslich. Amygdalin krystallisirt leicht in bitterlich schmeckenden, zweigliedrigen Krystallschuppen, Laurocerasin konnte bisher nur amorph erhalten werden. Beide sind linksdrehend. Von conc. Schwefelsäure werden sie mit blassröthlichvioletter Farbe gelöst, durch Emulsion leicht zu Glycose, Bittermandelöl und Blausäure zerlegt, wobei aber bemerkt werden muss, dass die aus dem Laurocerasin hervorgehende Blausäuremenge relativ kleiner als die aus Amygdalin ist. Der Grund hierfür ist der, dass im Laurocerasin bereits die Hälfte des im Amygdalin vorhandenen Cyancomplexes in den der Ameisensäure umgewandelt, demnach das Laurocerasin als amygdalinsaures Amygdalin aufzufassen ist. Dementsprechend wird beim Kochen von Amygdalin und Laurocerasin mit Barytwasser ersteres auf 1 Atom amygdalinsauren Baryums 1 Atom Ammoniak, letzteres auf 2 Atome des Baryumsalzes nur 1 Atom Ammoniak ergeben[2]).

Methoden zur quantitativen Bestimmung des Amygdalins wurden von Rieckher[3]) und Feldhaus[4]) aufgestellt. Letzterer basirt sein Verfahren auf die Thatsache, dass in entfetteten und wieder fein gepulverten Mandeln bei 24stündiger Maceration mit Wasser Amygdalin zerlegt und sein Stickstoff als Blausäure abgeschieden wird. Diese destillirt er durch eingeleitete Wasserdämpfe ab, fängt in ammoniakhaltigem Wasser auf und bestimmt als Cyansilber. Dass diese Methode bedeutende Fehlerquellen hat, weiss Jeder, welcher einmal Bittermandelwasser destillirte und Blausäure mit stark alkalischen Substanzen in Berührung brachte. Ich glaube, dass die Methode nur dann annähernd brauchbare Resultate geben kann, wenn a. die Maceration in völlig mit der Mischung gefüllten Flaschen, die gut verschlossen sind, vorgenommen und b. die Anwendung des Ammoniaks oder anderer Basen vermieden wird.

Die Methode von Rieckher benutzt die schon obenerwähnte

---

[1]) Vergl. E. Lehmann „Ueber das Amygdalin der Kirschen, Pflaumen etc. und den Blausäure liefernden Bestandtheil der Faulbaumrinde und Kirschlorbeerblätter". Diss. Dorpat 1874.

[2]) Merkwürdig ist, dass Lehmann aus den Samen der Aepfel, Birnen, Kirschen, Pflaumen, Pfirsiche und den bitteren Mandeln, welche krystallinisches Amygdalin enthalten, auch Rohrzucker erhalten konnte, aus süssen Mandeln aber nur Glycose.

[3]) N. Jahrb. f. Pharm. B. 24 p. 65 (1865).

[4]) Arch. f. Pharm. B. 166 p. 52 (1862).

Zerlegung des Amygdalins durch Barythydrat, die auch nach den Erfahrungen von Lehmann ziemlich glatt verläuft und die insofern schon vorzuziehen ist, als man hier noch eine Controle vornehmen kann. Man könnte einerseits durch Ermittelung des in Freiheit gesetzten Ammoniaks, andererseits durch Feststellung des an Amygdalinsäure gebundenen Baryums das Amygdalin finden. Um letzteres auszuführen, müsste man das nach dem Austreiben des Ammoniaks hinterbleibende wässrige Fluidum durch Kohlensäure vom überschüssigen Barythydrat befreien und im Filtrate das amygdalinsaure Baryum durch Schwefelsäure zerlegen, aus dem gefällten Baryumsulfate das Amygdalin berechnen. Will man diese Methode anwenden, so darf man nach meiner Ansicht aber nicht direct mit entfetteter Mandelkleie arbeiten, sondern man muss zunächst unreines Amygdalin durch Auskochen mit Weingeist und Fällung mit Aether herstellen und mit diesem den Versuch ausführen.

Myronsäure krystallisirt als Kalisalz in rhombischen Prismen, welche sich leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol lösen, von warmem Weingeist von 85 % aber bei 50—60° aufgelöst werden (die Säure selbst löst sich auch in starkem kalten Alkohol, ist aber sehr leicht zersetzlich). In Wasserlösung wird das myronsaure Kali durch Fermente, namentlich das im weissen und schwarzen Senfsamen vorkommende Myrosin (nicht durch Emulsin) zerlegt, indem das äusserst scharfe Senföl (Rhodanallyl siehe § 29), Glycose und saures Kaliumsulfat entstehen. Die quantitative Werthbestimmung des schwarzen Senfsammen liesse sich auf Grundlage der letzterwähnten Reaction wohl so versuchen, dass man mit Petroläther entfetteten fein gepulverten Samen mit warmem Weingeist von 85 % erschöpfte, den Auszug eine Zeitlang mit Baryumcarbonat digerirte, filtrirte, durch Eindampfen den Alkohol fortschaffte, den Rückstand in Wasser löste, bei 40° mit Myrosin zerlegte und endlich nach Zusatz von etwas Salz- und Schwefelsäure Baryumsulfat fällte. Je 1 Mol. Baryumsulfat entspricht 1 Mol. Myronsäure [1]).

In den weissen Senfsamen findet sich keine Myronsäure, wohl aber ein anderer glycosidischer Körper, welchen man Sinalbin genannt hat. Auch dieses löst sich in siedendem Weingeist von 85 % auf und scheidet sich beim Abkühlen dieser Solution grossentheils wieder aus; es ist krystallinisch, in Schwefelkohlenstoff und Aether unlöslich, in kaltem Weingeist schwerlöslich, in heissem und in Wasser leichtlöslich. Durch Alkalien wird es gelb, durch Salpetersäure vorübergehend blutroth. Auf alkal. Kupferlösung wirkt es reducirend; durch Quecksilberchlorid und Silbersalpeter wird es weiss gefällt, durch warme Natronlauge zu Natriumsulfat

[1]) Vergl. Will u. Körner in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 125 p. 257 (1863).

und Rhodannatrium, durch Myrosin zu Glycose, saurem Sinapinsulfat und Sinalbinsenföl (C^7H^7O, NCS) zerlegt.

Das gleichfalls in weissen Senfsamen vorkommende (nicht glycosidische) sulfocyansaure Sinapin unterscheidet sich vom Sinalbin durch leichtere Löslichkeit in kaltem Alkohol und dadurch, dass es mit Eisenchlorid direct die Rhodanreaction liefert [1]).

Zu den Glycosiden, welche nicht stickstoffhaltig sind, indessen gleichfalls bei Einwirkung von Säuren etc. neben Zucker leichtflüchtige Zersetzungsproducte bilden, gehören das schon in § 155 besprochene Ericolin, ferner das Menyanthin [2]), welches leichtlöslich in warmem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether ist, durch conc. Schwefelsäure mit allmälig rothviolett werdender Färbung aufgenommen wird und beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure neben Glycose das starkriechende Menyanthol giebt. Durch Gerbsäure, nicht aber durch Bleiacetat wird Menyanthin gefällt.

Pinipikrin ist nach Kawalier [3]) leichtlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in reinem Aether, durch bas. Bleiacetat nicht fällbar. Seine Zersetzungsproducte sind denen des Ericolins ähnlich.

Von solchen Glycosiden, deren Zersetzungsproducte schwerer oder nicht flüchtig und deren Spaltung deshalb nicht von charakteristischem Geruch begleitet wird, nenne ich hier das

Coniferin, welches sich in kaltem Wasser schwer, in warmem und ebenso in Alkohol leicht löst, in atlasglänzenden Krystallnadeln krystallisirt und bei 185° (uncorr.) schmilzt. Es löst sich in conc. Schwefelsäure mit violetter Färbung, wird beim Befeuchten mit Salzsäure und Phenol blau; durch verd. Säuren wird aus ihm neben Zucker ein harziges, durch Emulsin ein krystallinisches Zersetzungsproduct abgeschieden. Letzteres ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol nicht leicht löslich, es lässt sich durch Aether ausschütteln und schmilzt bei 73—74°. Beim Liegen an der Luft nimmt es allmälig Vanillegeruch an; rasch erfolgt dies beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure und etwas Kaliumbichromat, wobei in der That aus dem ursprünglich abgeschiedenen Methylaethyläther des Protocatechualdehydes das in § 155 erwähnte Vanillin entsteht [4]).

Durch die ersterwähnte Reaction mit Salzsäure und Phenol

---

[1]) Vergl. Will u. Laubenheimer in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 199 p. 150 (1879), desgl. von Babo und Hirschbrunn in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 84 p. 10 (1852).

[2]) Vergl. Kromayer a. a. O. u. Liebelt im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1877 p. 119.

[3]) Chem. Ctrbl. Jg. 1853 p. 705 u. 724.

[4]) Vergl. Tiemann u. Haarmann in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 7 p. 609 (1874). Siehe ferner Kubel im Journ. f. pr. Chem. B. 97 p. 243 (1866).

kann Coniferin auch mikrochemisch im Cambium der Nadelhölzer dargethan werden. Ob dieser Körper identisch ist mit der gleichfalls Coniferin genannten Substanz, welche Tangel [1]) durch die Rothfärbung mit conc. Schwefelsäure und Phenol in Schnitten der Coniferen nachweist, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Müller [2]) hat gezeigt, dass letztere Substanz auch in den meisten einheimischen Bäumen (Salix, Populus, Prunus, Acer, Quercus etc.) vorkomme und namentlich im Herbste reichlich im Hartbaste und Splinte sich nachweisen lasse. Nach Müller ist übrigens die Anwendung des Phenols nicht unumgänglich nöthig, sie beschleunigt nur den Eintritt der Rothfärbung.

Arbutin [3]) ist schwerlöslich in kaltem Alkohol, Aether und kaltem, leichtlöslich in siedendem Wasser. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es zu Glycose, Hydrochinon und Methylhydrochinon zerlegt, welche letzteren durch Aether ausgeschüttelt werden können und nach Verdunstung des Aethers beim Erwärmen mit Mangansuperoxyd und verd. Schwefelsäure Chinon liefern, das an seinem höchst charakteristischen jodartigen Geruch erkannt werden kann. Durch Bleiacetat wird Arbutin nicht gefällt.

Daphnin [4]) kann dagegen durch Bleiacetat niedergeschlagen werden. Es ist schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether löslich. Durch alkalisch reagirende Körper wird es gelb gefärbt. Bei der Spaltung mit Säuren oder Fermenten giebt es das theilweise unzersetzt sublimirbare Daphnetin und Zucker. Gewisse andere Bestandtheile der Mezereumrinde liefern bei trockener Destillation das in in § 27 besprochene Umbelliferon.

Salicin bildet farblose nadel- und schuppenförmige Krystalle, welche stark auf polarisirtes Licht wirken, leicht in siedendem Wasser und Alkohol, bedeutend schwerer in der Kälte von diesen Flüssigkeiten gelöst werden. In Aether ist es unlöslich. Aus Wasserlösung kann es durch Amylalkohol ausgeschüttelt werden (§ 56); von Bleioxydhydrat wird es nicht gebunden, durch Kochen mit verd. Säuren zu Zucker und Saligenin resp. Saliretin zerlegt, welche letzteren durch Aether ausgeschüttelt werden können. Kocht man die wässrige Lösung des Salicins oder Saligenins mit verd. Schwefelsäure und Kaliumbichromat, so entsteht salicylige Säure (conf. § 25). Conc. Schwefelsäure löst Salicin, Saligenin und Saliretin mit schön rother Farbe auf. Fröhde's Reagens wird durch

---

[1]) Flora Jg. 57 Nr. 15 (1874).
[2]) ibid. Nr. 25.
[3]) Vergl. Kawalier im Chem. Ctrbl. Jg. 1852 p. 761 und Strecker in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 107 p. 228 (1858) u. B. 118 p. 292 (1861) endlich Hlasiwetz u. Habermann ib. B. 177 p. 334 (1875).
[4]) Vergl. Zwenger in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 105 p. 1 (1858).

ersteres schön violett. Diese Reactionen lassen sich auch für den mikrochemischen Nachweis des Salicins verwerthen.

Populin liefert ausser den erwähnten Zersetzungsproducten bei Einwirkung von verd. Säuren noch Benzoësäure (conf. § 26). Auch dieses Glycosid zeigt beim Erwärmen mit Chromsäure den charakteristischen Geruch der salicyligen Säure. Mit conc. Schwefelsäure wird es gleichfalls roth, mit Fröhde's Reagens etwas weniger intensiv violett wie Salicin. Es ist in Wasser und Alkohol bedeutend schwerer löslich als Salicin, lässt sich wie dieses durch Amylalkohol, aber auch durch Chloroform und (schwer) durch Benzin ausschütteln (§ 55). Populin ist bedeutend leichter zersetzlich wie Salicin.

Benzohelicin[1]), welches Johanson in Weidenrinden nachgewiesen hat, bildet farblose in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Es färbt sich mit kalter conc. Schwefelsäure nur gelb, mit Fröhde's Reagens nicht violett. Beim Kochen mit nicht zu verdünnter Salzsäure spaltet es sich zu Glycose, Benzoësäure und einer harzartigen Substanz, welche von conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe aufgenommen wird.

Philyrin[2]), welches viel schwerer löslich in Wasser und Alkohol ist wie das Salicin, giebt bei Einwirkung verdünnter Säuren neben Glycose das mit dem Saligenin polymere Philygenin, welches ebenso wie Philyrin selbst von conc. Schwefelsäure mit amaranthrother Farbe aufgenommen wird.

Phlorrhizin[3]) bildet farblose, in kaltem Wasser schwer-, in heissem sehr leichtlösliche Krystallnadeln; es ist in Alkohol und Holzgeist leicht, in Aether schwerlöslich und wird durch verdünnte Säuren in Glycose und Phlorrhetin zerlegt. Dieses sowie das Phlorrhizin selbst lösen sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe, in Fröhde's Reagens rasch schön königsblau. Mit Ammoniak färbt sich feuchtes Phlorrhizin an der Luft gelb, roth und endlich blau.

Aesculin kann gleichfalls in farblosen Nadeln erhalten werden, welche sich in 12,5 Th. siedenden und in 672 Th. kalten Wassers, in 24 Th. siedenden und in 120 Th. kalten abs. Alkohols lösen. Durch Chloroform lässt es sich aus Wasserlösungen ausschütteln (§ 55), durch Kochen mit verd. Säuren wird es in Glycose und Aesculetin zerlegt, welches letztere von Alkalien gelb gelöst wird, auch in saurem Ammoniumsulfit sich löst und dann nach

---

[1]) Siehe Johanson a. a. O. u. Piria in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 81 p. 245 (1852), B. 96 p. 375 (1855).

[2]) Vergl. Carboncini in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 24 p. 242 (1837), Bertagnini ibid. B. 92 p. 109 (1855) und Luca im Chem. Ctrbl. Jg. 1861 p. 29.

[3]) Ueber Isophlorrhizin siehe Rochleder im Journ. f. pr. Chem. B. 104 p. 397 (1868).

Zusatz von Ammoniak und Schütteln mit Luft blutrothe und später tiefblaue Zesetzungsproducte liefert. Sehr charakteristisch für Aesculin ist die Fluorescenz seiner Wasserlösung in Blau, welche durch Alkali verstärkt, durch Säuren aufgehoben wird. Letztere Eigenschaft theilt mit ihm das

Fraxin, welches gleichfalls in farblosen Krystallen erhalten werden kann, schwerer als jenes in Wasser und abs. Alkohol, etwas leichter aber in Aether, den es fluorescirend macht, gelöst wird. Mit Eisenchlorid soll es sich anfangs grün färben, später mit demselben gelben Niederschlag bilden. Fraxin wird durch Bleiacetat gefällt[1]).

Syringin (§ 55) bildet farblose Nadeln, löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser und Alkohol leichter, in Aether nicht. Es wird aus Wasserlösungen durch Bleiessig nicht gefällt. Durch conc. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, durch Fröhde's Reagens mit blut-, allmälig violettrother, durch conc. Salpetersäure mit tiefrother Farbe gelöst. Syringin kann durch Chloroform aus Wasserlösungen ausgeschüttelt werden[2]).

Ueber Globularin siehe Walz[3]). Ueber Coriamyrtin vergl. § 155. Ueber Pittosporin siehe v. Müller[4]). Ueber Samaderin de Vry[5]).

Colocynthin kann in gelblichen Krystallen erhalten werden, welche sich in conc. Schwefelsäure allmälig schön roth, in Fröhde's Reagens kirschroth lösen. Es ist äusserst bitter, in Wasser und in Alkohol leicht, in Aether unlöslich, durch Benzin (§ 55), besser durch Chloroform und Amylalkohol lässt es sich ausschütteln, durch bas. Bleiacetat und durch Gerbsäure fällen. Letztere fällt auch

Bryonin, über welches Walz Mittheilungen machte[6]).

Ueber Ononin (wird mit conc. Schwefelsäure allmälig kirschroth) siehe Hlasiwetz[7]).

Apiin ist in seidenglänzenden nadelförmigen Krystallisationen erhalten worden; es ist in heissem Wasser löslich, leichter löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. In Alkohol- und Wasserlösung gelatinirt es beim Erkalten und

---

[1]) Ueber eine Anzahl anderer Glycoside und verwandter Substanzen (Argyräscin, Aphrodäscin etc.), welche Rochleder in Rosskastanien aufgefunden hat, siehe im Journ. f. prakt. Chem. B. 87 p. 26 (1863).

[2]) Ueber das in Wasser leichtlösliche Syringopikrin siehe Kromayer im Arch. f. Pharm. B. 109 p. 26 (1862), über das dem Syringin nahverwandte Ligustrin denselben ib. B. 105 p. 9 (1861).

[3]) N. Jahrb. f. Pharm. B. 7 p. 1 (1857) u. B. 13 p. 281 (1860).

[4]) The organic constituents of Plants. Melbourne 1878.

[5]) Ch. Ctrbl. Jg. 1859 p. 92 u. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1872 p. 208.

[6]) N. Jahrb. f. Pharm. B. 9 p. 65 u. p. 217 (1859).

[7]) Chem. Centrbl. Jg. 1855 p. 449 u. p. 470.

Eisenvitriol färbt es in letzterer blutroth. Von verdünnten Alkalilaugen wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Ueber Datiscin, welches sich gleichfalls mit Alkalien gelb färbt, mit Eisenchlorid grün, durch Bleiacetat gelb gefällt wird, beschrieben Braconnot[1]) und Stenhouse[2]). Ein dem Datiscin verwandtes Glycosid fand Zander kürzlich in den Samen von Xanthium Strumarium auf (a. a. O.). Ueber Physalin, welches sich durch Chloroform leicht ausschütteln lässt (§ 55) siehe Dessaignes und Chautard[3]), über Dulcamarin (löslich in Essigäther, nicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, fällbar durch Gerbsäure und durch Bleiessig, in Alkalien rothbraun, in conc. Schwefelsäure roth, dann rosa löslich) siehe Geissler[4]).

Hesperidin bildet gern Sphärokrystalle; es ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in warmem Alkohol und Essigsäure leichtlöslich, in Aether unlöslich. Mit Eisenchlorid färbt es sich braunroth[5]), mit conc. Schwefelsäure allmälig lebhaft roth (ebenso Limonin). Es wird durch Bleiacetat nicht gefällt. Wird Hesperidin in verdünnter Kalilauge gelöst, dann ausgetrocknet, so färbt sich der Rückstand beim Erwärmen mit überschüssiger verd. Schwefelsäure roth und violett, durch seine Sphärokrystalle, die in warmem Alkohol löslich sind, macht sich Hesperidin unter dem Mikroskop in Pflanzentheilen bemerkbar.

Crocin (Polychroit) bildet ein dunkelrothes Pulver, schwerlöslich in Aether und Wasser, leichter löslich in Alkohol. Mit conc. Schwefelsäure wird es blau, durch verdünnte Säure wird es unter Entwickelung safranartigen Geruches zu Glycose und dem in Wasser unlöslichen Crocetin zersetzt. Durch Bleiessig wird Crocin gefällt[6]).

Glycyrrhizin[7]) scheidet sich aus Eisessig in Sphärokrystallen aus, welche aus prismatischen Nadeln bestehen. Es kann durch Wasser aus Süssholzwurzel extrahirt werden (in Verbindung mit Basen) ist aber nach der Reinigung mit Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich in Wasser, mit dem es eine Gallerte

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. T. 3 p. 277.

[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. B. 98 p. 166 (1856). Ueber die Helianthsäure vergl. Ludwig u. Kromayer im Arch. f. Pharm. B. 99 p. 1 (1848).

[3]) N. Repert. f. Pharm. B. 1 p. 216 (1851).

[4]) Arch. f. Pharm. Jg. 1875 p. 289.

[5]) Vergl. Hoffmann in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1876 p. 250 u. p. 685, ibid. über Aurantiin, Murrayin, Limonin, desgl. Hilger ib. p. 26. Ueber Naringin im Arch. f. Pharm. B. 11 p. 139 (1879). Siehe auch Dehn in der Zeitschr. f. Chem. B. 2 p. 103 (1866) und Tiemann und Will in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 14 p. 946 (1881).

[6]) Siehe Weiss im Journ. f. prakt. Chem. B. 101 p. 65 (1868), Stoddart im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 9 p. 368 (1876).

[7]) Vergl. Habermann in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 197 p. 105 (1879). Der Name Glycyrrhizin wird von Habermann in Glycyrrhizinsäure umgewandelt.

bildet. Es ist ferner stickstoffhaltig, schwer in abs. Alkohol, besser in siedendem Weingeist von 90% löslich, fast unlöslich in Aether, aus Wasserlösung wir es durch conc. Schwefelsäure, aus alkoholischer durch Bleiacetat und Chlorcalcium gefällt. Mit Hülfe des Schwefelsäureniederschlages hat früher Neese quantitative Bestimmungen von Glycyrrhizin im Lakritz etc. vorgenommen.

Ueber Panaquillon siehe Garriques[1]). Ueber Thevetin vergl. de Vry[2]), über Chamaelirin siehe Greene[3]), über Neriodorin und Neriodoreïn Greenish[4]).

Cyclamin (Primulin) ist krystallinisch, leichtlöslich in Wasser zu stark schäumender Solution, auch in verdünntem Weingeist leicht, in abs. schwerlöslich, unlöslich in Aether[5]). Es soll grosse Uebereinstimmung mit dem Saponin (vergl. §§ 77 ff. und 167) besitzen.

Gratiolin siehe Marchand[6]) und Walz[7]), über Paridin Walz[8]) und Delffs[9]), über

Convallarin und Convallamarin Walz[10]). Ersteres ist in Wasser schwer löslich, macht dasselbe aber schäumend, in Alkohol ist es leichtlöslich, unlöslich in Aether. Letzteres löst sich leichter in Wasser, wird durch Gerbsäure gefällt, mit Schwefelsäure beim Stehen an der Luft allmälig violett, in Salzsäure beim Erwärmen roth. Durch Chloroform kann Convallamarin ausgeschüttelt werden (§ 55).

Helleborin und Helleboreïn[11]). Von diesen ist ersteres in kaltem Wasser schwerlöslich, leichtlöslich in Alkohol und in Chloroform, letzteres leichtlöslich in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aether löslich. Auch dieses Glycosid kann durch Chloroform ausgeschüttelt werden (§ 55). Beide lösen sich in conc. Schwefelsäure sogleich mit schön rother Farbe.

Ueber Digitalin und Digitaleïn siehe § 155.

Scillaïn, ein dem Digitalin ähnlich wirkendes Glycosid der Scilla maritima, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leichtlöslich. Sein neben Zucker beim Kochen mit verdünnter Salzsäure

---

[1]) Chem. Ctrbl. Jg. 1854 p. 721.

[2]) N. Jahrb. f. Pharm. B. 31 p. 1 (1869). Vergl. auch Jahresb. f. Pharm. Jg. 1877 p. 112.

[3]) Americ. Journ. of Pharm. Vol. 50 p. 250 (1878).

[4]) Sitz.-Ber. der Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1880 p. 420.

[5]) Vergl. Mutschler in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 185 p. 214 (1877). Siehe auch Luca in den Compt. rend. T. 87 p. 287 (1878).

[6]) Journ. de Chim. méd. T. 21 p. 517.

[7]) Jahrb. f. Pharm. B. 10 p. 71 B. 14 p. 4 (1852) u. B. 21 p. 1 (1863). Ibid. über einige andere Bestandtheile der Gratiola.

[8]) Jahrb. f. Pharm. B. 4 p. 3, B. 5 p. 284, B. 6 p. 10 N. Jahrb. f. Pharm. B. 13 p. 174 (1860).

[9]) ib. B. 9 p. 25 (1858).

[10]) ib. B. 10 p. 145 (1858).

[11]) Vergl. Husemann u. Marmé in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 135 p. 55 (1865).

entstehendes Spaltungsproduct wird von Aether leicht gelöst. Scillaïn färbt beim Kochen mit conc. Salzsäure diese roth und scheidet dann grünliche Flocken ab. Es ist in conc. Schwefelsäure braun, grün fluorescirend, löslich und diese Solution wird mit Brom blauroth. Bas. Bleiacetat fällt Scillaïn nicht[1]).

Ueber das gleichfalls glycosidische Saponin und Digitonin war schon in §§ 77, 78, 79 und 155 die Rede und ist von ihnen angegeben worden, dass sie in abs. Alkohol nicht löslich sind. Wenn ich dieser Verbindungen hier nochmals gedenke, so geschieht es, um hervorzuheben, dass sie mit einigen der zuletzt besprochenen Glycoside (Cyclamin etc.) in manchen Punkten grosse Uebereinstimmung zeigen (Schäumen der Lösungen etc.). Zugleich möchte ich hier noch einige andere Pflanzenbestandtheile nennen, welche dem Saponin sehr nahe stehen.

Das gilt z. B. vom Senegin, von dem indessen auch die Möglichkeit zugestanden werden muss, dass es mit dem Saponin itendisch ist. Christophsohn[2]), der es in allen wesentlichen Punkten mit dem Saponin übereinstimmend fand und nur die Violettfärbung mit Schwefelsäure schneller eintreten sah, konnte auch nach den in § 78 besprochenen Methoden quantitative Bestimmungen des Senegins ausführen.

Christophsohn hat ferner nachgewiesen, dass sowohl Saponin wie Senegin in den sie enthaltenden Droguen durch eine Substanz begleitet sind, welche bedeutend stärker wie sie selbst auf die Herzthätigkeit von Thieren einwirke. Dieser Körper wird aus Wasserlösung durch Barytwasser nicht gefällt, bleibt also im Filtrate des Saponinbaryts und kann in ersterem durch Kohlensäure vom grösseren Theile des Baryts getrennt werden. Bisher ist es nicht gelungen, ihn völlig rein darzustellen.

An das Saponin schliesst sich ferner das

Melanthin, welches Greenish bei seiner Untersuchung der Nigella-Samen[3]) namentlich in einer bei Moskau cultivirten Sorte derselben nachweisen konnte. Es unterscheidet sich vorzugsweise dadurch vom Saponin, mit welchem es, abgesehen von dem glycosidischen Charakter, das Schäumen der Lösungen, die Schwefelsäurereaction, die Fällbarkeit durch Aether (aus Alkohollösung), die Leichtlöslichkeit in schwachem Alkohol theilt, dass es in Wasser schwerlöslich ist und leichter wie Saponin durch Kochen mit verdünnter Säure zu Glycose und Melanthigenin zerlegt wird. Löst man Melanthin in conc. Schwefelsäure und giebt dann nach Eintritt der Rosafärbung Zinnchlorür hinzu, so wird die Mischung violett und setzt auch gleichgefärbte Flocken ab.

---

[1]) Vergl. Jarmerstedt im Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol. B. 11 p. 22 (1879).
[2]) a. a. O. p. 65.
[3]) Sitz.-Ber. der Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1879 p. 240, Jg. 1881 p. 94, desgl. Pharm. Journ. and Trans. Jg. 1880 Nr. 516 p. 909 u. 1013.

Auch das sogenannte Smilacin der Sarsaparillen wurde früher im Anschluss an das Saponin betrachtet. Durch die Untersuchungen von Flückiger[1]) hat sich aber herausgestellt, dass unter diesem Namen ein Gemenge beschrieben worden, dessen wesentlicher Bestandtheil Parillin genannt wurde. Letzteres steht aber selbst dem Sapogenin, dem Spaltungsproducte des Saponins, sehr nahe und nachdem Otten[2]) bewiesen, dass die Sarsaparillen letzteres auch fertig gebildet enthalten, ist es wahrscheinlich geworden, dass das Parillin ein aus ihm schon während des Lebens der Pflanze entstandenes Zersetzungsproduct sei. Parillin löst sich nach Flückiger[3]) in kaltem Wasser so gut wie gar nicht, aber schon in 20 Th. siedendem Wasser; Weingeist von 0,83 spec. Gew. löst es leichter als stärkerer und schwächerer. Gegen conc. Schwefelsäure verhält es sich wie Saponin. Mit 10 procentiger Schwefelsäure tritt beim Kochen des Parillins Fluorescenz in Grün ein und es entsteht neben Zucker Parigenin. Auch in Lösung mit Chloroform-Alkohol wird Fluorescenz beobachtet, wenn man Chlorwasserstoff einwirken lässt.

Das Sapogenin stimmt in den meisten Eigenschaften mit dem Parillin überein, auch von ihm behauptet Rochleder, dass es noch einen Zuckerrest enthalte, also eigentlich das Product einer unvollständigen Spaltung des Saponins repräsentire. Dadurch, dass Sapogenin mit conc. Schwefelsäure allmälig violett, Digitoresin nach Schmiedeberg nur gelb gelöst wird, unterscheiden sich diese beiden Körper. (Siehe § 155.)

Es mag hier auch das sogenannte Indican einen Platz finden, eine Substanz, welche zwar wohl nicht unbedingt zu den Glycosiden gerechnet werden kann, aber doch in Bezug auf ihre Constitution eine Vergleichung mit denselben zulässt. Auch sie ist einer Spaltung fähig, durch welche neben einem zuckerartigen Körper, dem Indiglucin, das Indigblau geliefert wird. Ob letzteres direct aus ihm hervor-, ob ihm das Indigweiss, welches ja allerdings leicht durch Sauerstoffaufnahme zu Indigblau wird, voraufgeht, lasse ich übrigens dahingestellt. Das Indican scheint in vielen Pflanzen (Blättern etc.) vorzukommen, häufig aber beim langsamen Trocknen derselben schon theilweise zersetzt zu werden. Die dabei auftretende Schwarz- oder Blaufärbung der Blätter, können wir als eine Aufforderung betrachten, auf das Indican zu vigiliren. Kalter Alkohol extrahirt das Indican, dessen Lösung man am besten im Trockenluftstrom bei gewöhnlicher Temperatur einengt. Schütteln mit frischgefälltem Kupferoxydhydrat beseitigt aus der wässrigen Lösung fremde begleitende Stoffe; das dabei gelöste Kupfer muss

[1]) Vergl. Flückiger u. Hanbury „Pharmacographie" p. 646.

[2]) Vergl. „Histiol. Unters. der Sarsaparillen". Diss. Dorpat 1876. Otten hat das Saponin der Sarsaparilla in ähnlicher Weise, wie § 78 angiebt, bestimmt.

[3]) Arch. f. Pharm. B. 10 p. 535 (1878).

aber später wieder durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden. Auch die wässrige Solution muss bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, ihr Rückstand in kaltem Alkohol aufgenommen, filtrirt und das Indican durch Aether gefällt werden. Durch verdünnte Säuren wird dieser leicht zersetzliche Körper unter Abscheidung von Indigblau in oben angegebener Weise zerlegt.

Letzteres ist durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, Löslichkeit in Carbolsäure und in rauchender Schwefelsäure, durch Sublimirbarkeit und durch die Neigung, beim Kochen mit Glycose und Alkali das in Wasser lösliche Indigweiss zu geben, ausgezeichnet. Letztere Eigenschaft würde auch zu verwerthen sein, wenn man in getrockneten Pflanzentheilen dort vorhandenes Indigblau nachweisen wollte. Aus der beim Kochen mit Glycose- und Alkalisolution erhaltenen Lösung der zuvor durch Wasser erschöpften Pflanzentheile würde sich das Indigblau beim Durchleiten von Luft wieder ausscheiden.

§ 168. Ich lasse hier weiter eine Aufzählung solcher Bitterstoffe, welche bisher nicht als Glycoside erkannt wurden, welche aber gleichfalls in Aether schwer-, in Alkohol leichter löslich sind, folgen.

Antiarin[1]), Aristolochiabitter[2]), Calendulin[3]) (bildet mit Wasser Gallerte), Californin[4]) (dasselbe scheint ein Gemenge von Alkaloiden gewesen zu sein, von denen das in saurer Lösung stark fluorescirende Loturin besonders interessant ist), Carapin[5]), Crataegin[6]), Cusparin[7]) (färbt sich mit Salpetersäure grün, mit Quecksilberoxydulnitrat roth), Chinovin[8]) (die durch Kochen mit Säuren aus dem Chinovin oder Chinovabitter hervorgehende Chinovasäure soll mit Zucker und Schwefelsäure ähnliche Reactionen wie die Cholsäure, d. h. allmälig Rothfärbung zeigen), Cnicin[9]) (soll sich in conc. Salzsäure grün, in Schwefelsäure roth lösen. Es lässt sich durch Benzin nach § 55

---

[1]) Siehe De Vry u. Ludwig in der Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 1868 p. 92.

[2]) Siehe Walz im Jahrb. f. Pharm. B. 26 p. 73 und Kraut „Handb. d. org. Chem." B. 4 Abth. 3 p. 2171.

[3]) Siehe Stoltze im Berl. Jahrb. f. Pharm. Jg. 1820.

[4]) Siehe Mettenheimer im N. Jahrb. f. Pharm. B. 1 p. 341 (1870), Hesse in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 11 p. 1542 (1878).

[5]) Siehe Caventou in der Vierteljschr. f. prakt. Pharm. B. 10 p. 422 (1861).

[6]) Siehe Leroy im Journ. de Chim. méd. T. 17 p. 3.

[7]) Siehe Saladin ib. T. 9 p. 388.

[8]) Vergl. Kraut „Handb. d. org. Chem." B. 4 Abth. 3 p. 2017. Stoeder hat die Chinovasäure für die Werthbestimmung einiger Chinarinden benutzt — Nieuw Tijdschr. voor de Pharm. in Nederl. Jg. 1878 p. 152, doch wird die dabei gebrauchte Methode von de Vry als ungenügend bezeichnet — ibid. p. 306.

[9]) Siehe Nativelle im Journ. de Chim. méd. T. 21 p. 69 u. Scribe in den Compt. rend. T. 15 p. 802. Siehe auch meinen Aufsatz über Nachweisung

ausschütteln, wird aber durch bas. Bleiacetat aus Wasserlösungen z. Th. gefällt), Geraniin[1]), Lactucin und verwandte Stoffe[2]), Linin[3]), Lupinin[4]), Mudarin[5]), Olivil[6]), Quercin[7]) (ist in absol. Alkohol sehr schwerlöslich), Sparattospermin[8]).

§ 169. Noch auf eine andere Klasse nicht glycosidischer Bitterstoffe möchte ich hier die Aufmerksamkeit der Leser richten, es sind dies die unter dem Namen Aloïn verstandenen. Dass es sich hier nicht um eine einzelne Verbindung, sondern um eine Reihe unter einander nah verwandter chemischer Individuen handelt, bedarf keines weiteren Beweises. Allen gemeinsam ist die Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die Schwerlöslichkeit in Aether. In Bezug auf erstere ist hier übrigens zu bemerken, dass die einzelnen Aloïne namentlich in ihrem Verhalten gegen Wasser bedeutende Differenzen erkennen lassen. Am schwersten löslich in Wasser ist das Aloïn der Natal-Aloë, verhältnissmässig leichtlöslich das der Cap-Aloë, welches möglicherweise mit ersterem isomer ist[9]). Alle Aloïne können in gelben Krystallisationen erhalten werden, sie haben aber offenbar eine grosse Disposition, übersättigte Wasserlösungen, in denen sie möglicherweise krystallwasserfrei und amorph vorliegen, zu bilden. Dementsprechend dauert es oft sehr lange, bis sich aus den concentrirten wässrigen Lösungen, aus denen übrigens die Aloïne allmälig diffundiren können, Krystalle abscheiden (am leichtesten geschieht es beim Natal-Aloïn). Alle Aloïne werden in Wasserlösung durch Eisenchlorid grünschwarz gefärbt (Natal-Aloïn sehr langsam), alle werden durch bas. Bleiacetat allmälig gefällt;

---

fremder Bitterstoffe im Bier im Arch. f. Pharm. B. 4 p. 293 (1874), desgl. Kubichi „Beitr. z. Ermittel. fremder Bitterstoffe im Biere" Diss. Dorp. 1874 und Jundzill „Ueber die Ermittel. einiger Bitterst. im Biere" Diss. Dorpat 1873.

[1]) Siehe Müller im Arch. f. Pharm. B. 22 p. 29 (1828).

[2]) Vergl. Ludwig u. Kromayer im Arch. f. Pharm. B. 111 p. 1. (1862), auch Kromayer „Bitterstoffe".

[3]) Siehe Schroeder im N. Repert f. Pharm. B. 10 p. 11 (1861).

[4]) Vergl. Landerer ib. B. 1 p. 446 (1854). Uebrigens ist dieses Lupinin nicht mit dem Glycosid gl. Namens zu verwechseln, welches 1878 von Barbieri u. Schulze entdeckt worden ist, vergl. Ber. d. d. chem. Ges. B. 11 p. 2200.

[5]) Vergl. Duncan im Phil. Mag. V. 10 p. 465.

[6]) Vergl. Pelletier in den Annal. de Chim. et de Phys. T. 3 p. 105 u. Sobrero im N. Jahrb. f. Pharm. B. 3 p. 286 (1855).

[7]) Siehe Gerber im Arch. f. Pharm. B. 34 p. 167 (1831).

[8]) Siehe Peckolt in der Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. Jg. 1878 p. 133.

[9]) Nach den Untersuchungen von Treumann — „Beitr. z. Kenntniss der Aloë". Diss. Dorp. 1880 — kann man, vorausgesetzt, dass man alle Aloïne auf gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen berechnen will, für die Krystallwasser haltenden Präparate folgende Formeln berechnen: Barbados-Aloïn = $C^{48}H^{58}O^{20} + 6H^2O$, Cap-Aloïn = $C^{46}H^{58}O^{20} + 6H^2O$, Sokotora-Aloïn = $C^{45}H^{52}O^{20} + 6H^2O$, Natal-Aloïn = $C^{45}H^{56}O^{20}$, Zanz-Aloïn = $C^{45}H^{50}O^{20} + 6—7H^2O$, Curaçao-Aloïn = $C^{44}H^{50}O^{20} + 6H^2O^2$. Siehe auch Flückiger in der Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1870 p. 331 u. Ph. Journ. and Trans. Vol. 3 p. 193 (1871).

durch Platinchlorid wird das Barbados- und Curaçao-Aloïn allmälig roth bis violett gefärbt, Sokotora- und Cap-Aloin grünbraun, Natal-Aloïn gelbbraun, mit Goldchlorid werden die Aloïne mehr oder minder schön himbeerroth, später meistens violett, mit starker Salzsäure nur Natal-Aloïn violett, mit Quecksilberoxydulnitrat nur Barbados- und Curaçao-Aloïn röthlich. Alle Aloïne können sich in Wasserlösung mit Brom verbinden, und es scheiden sich dann gelbe schwerlösliche bromirte Aloïne aus, die häufig, aber nicht immer, zwischen 40 und 44% Brom enthalten. Ich habe früher in meiner „Chemischen Werthbestimmung starkwirkender Droguen", auf Grundlage der von Kondracki ausgeführten Versuche[1]), die Vermuthung ausgesprochen, dass man diese Bromniederschläge bei der Prüfung der verschiedenen Aloësorten auf ihren Wirkungswerth werde benutzen können. Nachdem die auf meine Veranlassung von Treumann ausgeführten Versuche bewiesen haben, dass ein und dasselbe Aloïn unter Umständen mehrere Substitutionsproducte liefern könne, bin ich in dieser Ansicht schwankend geworden. Es wird jedenfalls zunächst weiter zu untersuchen sein, unter welchen Umständen man sicher die zwischen 40 bis 44% Brom haltenden Producte erlangen kann. Auch in Bezug auf eine weitere Methode der Werthbestimmung der Aloë, bei welcher ein durch Gerbsäure fällbarer und im Ueberschuss derselben wieder löslicher Körper derart benutzt wurde, dass durch Titriren mit Tanninlösung festgestellt wurde, wie viel von der letzteren erforderlich war, um zu fällen und wieder in Lösung zu bringen, haben sich bei mir Bedenken ergeben. Ich war der Ueberzeugung, dass es sich hier um ein Zersetzungsproduct des Aloïns, vielleicht eine amorphe Modification desselben, handele, welche direct purgirend wirkte und ich wurde mit Kondracki in dieser Ansicht durch die Erfahrung bestärkt, dass, je wirksamer eine Aloësorte, um so grösser der Verbrauch an Tannin beim Titriren war. Nachdem aber durch die neueren Versuche bewiesen, dass die Aloïne selbst, wenn in genügender Menge angewendet, purgirend wirken (ob direct oder indirect lasse ich noch dahingestellt), nachdem es nicht gelungen ist, das Verhältniss, in welchem die Gerbsäure fällende Substanz zum Aloïn steht, klar zu legen, sehe ich mich veranlasst, vorläufig das in meiner „Werthbestimmung" pag. 117 ff. über diesen Gegenstand Gesagte zurückzunehmen.

Das Aloïn ist in der Aloë durch eine harzige Substanz begleitet, welche sich bei Behandlung mit ca. 10 Gewth. kalten Wassers nicht löst. In conc. wässriger Lösung von Aloïn, desgl. in heissem Wasser und in Alkohol ist dieses „Aloëharz" löslich. Auch eine in kaltem Wasser leichtlösliche, wahrscheinlich nicht purgirende Substanz, vielleicht ein Oxyaloïn, kommt im ein-

[1]) „Beitr. z. Kenntniss der Aloë". Diss. Dorpat 1874.

getrockneten Aloësafte vor. Dieses scheint durch Brom nicht aus der Wasserlösung niedergeschlagen zu werden.

§ 170. Einige Substanzen, welche durch gelbe Färbung ausgezeichnet und welche in Alkohol leichter wie in Aether löslich sind, wurden bereits im Anschlusse an das Quercitrin in § 152 erwähnt (Rutin, Robinin, Luteolin etc.), indem ich hier an sie erinnere, will ich auch noch des Carthamins, des Farbstoffes der Saflorblüthen gedenken [1]). Dasselbe stellt ein amorphes orangegrünschillerndes Pulver dar, ist in Wasser schwer, in wässrigen Alkalien und Alkohol leichtlöslich, aus der Alkalilösung durch Salzsäure fällbar. In Aether ist es unlöslich. Carthamin färbt Seide rosa- bis kirschroth.

Alkaloide.

§ 171. Als Reagentien, mit welchen Farbenreactionen der Alkaloide erhalten werden können, empfehle ich namentlich reine und mit etwas Salpetersäure versetzte Schwefelsäure (1:200), Schwefelsäure, der pro CC. 1 cg Natriummolybdat zugesetzt wurde (Fröhde's Reagens), Schwefelsäure und Zucker, Schwefelsäure und Kaliumbichromat, Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., conc. Salzsäure, Eisenchlorid. Mit den wichtigeren Alkaloiden beobachtet man hier folgende Reactionen, die man meistens am Besten derart anstellt, dass das durch Verdunsten seiner (Alkohol-, Aether-, Chloroform-) Solutionen auf dem Schälchen hinterbleibende, dort fest anliegende Alkaloid direct mit einigen Tropfen des betr. Reagens zusammengebracht wird. Nur wenn man Schwefelsäure und Zucker gemeinschaftlich anwenden soll, ist es in der Regel besser, das Alkaloid zunächst möglichst innig mit ca. 5 Gewth. Zucker zu zerreiben und dann die Mischung mit ganz wenig conc. Schwefelsäure zusammenzubringen. Beim Delphinoïdin wendet man eine möglichst dicke wässrige Zuckerlösung an, mengt das Alkaloid mit dieser und bringt dann Schwefelsäure hinzu. Wo Kaliumbichromat mit Schwefelsäure combinirt wirken sollen, da löst man zuerst in ersterer allein und bringt dann ein Krystall des Bichromates in die Solution. Statt der Mischung aus Schwefel- und Salpetersäure kann man gleichfalls auf die Schwefelsäurelösung des Alkaloides etwas gepulverten Salpeter einwirken lassen. Eisenchlorid lässt man in wässriger Lösung, die möglichst säurefrei ist, reagiren [2]).

Ein Theil dieser Reactionen würde sich auch bei der mikrochemischen Untersuchung auf einzelne Alkaloide benutzen lassen. Einige Reactionen der wichtigeren Alkaloide habe in umstehender Tabelle zusammengestellt.

[1]) Vergl. Schlieper in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 58 p. 357 (1846).

[2]) Vergl. über alle diese Reactionen die ausführlicheren Mittheilungen in meiner „Ermittel. d. Gifte."

Alkaloide	Reine Schwefelsäure	Schwefel-Salpetersäure	Schwefelsäure und Zucker	Fröhde's Reagens	Salpetersäure	Conc. Salzsäure
Aconitin . . .	allm. violett	ebenso	schön roth	gelbbraun	rothbraun	farblos
Atropin . . .	farblos	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	farblos
Beberin . . .	olivengrün	ebenso	—	braungrün	braunroth	—
Berberin . .						
Brucin	farblos	roth	farblos	roth	roth	farblos
Caffeïn . . .	farblos	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	farblos
Calabarin . .	—	—	—	—	—	—
Chelidonin[1] .	farblos	grün	—	—	—	—
Chinin	farblos	ebenso	ebenso	grünlich		
Cinchonin . .	farblos	ebenso	ebenso	farblos	farblos	ebenso
Cinchonidin	farblos	ebenso	ebenso	—		
Chinamin . .	—	—	—	—	—	—
Colchicin u. Colchiceïn .	gelb	blau	gelb	ebenso	blau	farblos
Conchinin . .	farblos	ebenso	ebenso	grünlich	farblos	farblos
Coniin	farblos	ebenso	ebenso	ebenso	farblos	farblos
Curarin . . .	roth	ebenso	ebenso	—	—	—
Delphinin . .	farblos	ebenso	ebenso	ebenso	bleiben hell	farblos
Delphinoidin	roth	ebenso	grün	blutroth		
Emetin . . .	braungrün	ebs. sp. orang.	—	roth u. grün	—	—
Gelsemin . .	gelbroth	—	—	—	—	—
Hyoscyamin	wie Atropin					
Jervin	gelb d. hellgrün	ebenso	—	—	farblos	farblos
Kodeïn . . .	farblos	allm. blau	roth	allm. tiefblau	gelb	—
Morphin . .	farblos	violett	roth	violett	gelb	
Narceïn . . .	allm. grau dann blutroth	gelb später orange	—	braungrün roth u. blau	gelb	farblos
Narcotin . .	allm. himbeerroth	rothviolett	—	—	—	
Nicotin . . .	farblos	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	
Nepalin . . .	allm. roth	ebenso	ebenso	—	—	—
Papaverin .	farblos	ebenso	—	—	orange	farblos
Physostigmin	allm. roth	ebenso	—	—	roth	röthlich
Pilocarpin . .	farblos	ebenso	—	—	—	—
Piperin . . .	allm. grün	ebenso	—	gelb d. braun	orange	—
Sabadillin . .	all. schön kirschroth	ebenso	allm. roth-violett	ebenso	gelb	weinroth
Sabatrin . .						
Solanin . . .	hellröthlich	ebenso	—	—	a. Rande blau	—
Staphisagrin	farblos	ebenso	braun	violettbraun	—	farblos
Strychnin . .	farblos	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	
Taxin	roth	—	—	—	—	—
Thalictrin . .	—	tiefgrün	—	—	—	—
Theobromin	wie Caffeïn			—	—	—
Thebain . . .	blutroth	roth	—	orange	gelb	gelb
Veratrin . .	allm. schön kirschroth	ebenso	allm. blau	allm. kirsch-roth	gelb	roth
Veratroïdin .		ebenso	all. violett			roth b. Erw. frbl.

[1]) Berberin wird in schwefelsaurer Lösung, mit einem Tropfen Selensäure und dann ähnlichen Umständen blaugrün, dann grasgrün, Narkotin blau, dann grün und roth.

Schwefelsäure und Bichromat	Eisenchlorid	Sonstige Reactionen
—	in wässr. Lös. gelb. Niederschl.	der Niederschlag mit Phosphormolybdänsäure wird bald blau
missfarben	wird n. gef.	wirkt pupillenerweiternd
—	—	Berberin wird in Lös. mit n. zu wenig HCl u. einigen Tropfen Chlorwasser roth[1])
orange	—	kochende Ueberchlorsäure färbt madeirafarben. In verd. Schwefelsäure (1:8) macht wenig Kaliumchromat schön roth
farblos	wird n. gef.	d. Chlorwasserlös. giebt, verdunstet, rothbr. Rückst., den Amm. roth f.
—	—	der N. mit Kaliumquecksilberjodid ist in Weingeist unlöslich
—	—	
hellgelb	wird n. gef.	d. Lös. in Chlorwass. wird d. NH^3 grün, m. Ferridcyankal. u. NH^3 rothbr.
—	—	bleiben bei der Chlor-Ammoniakprobe farblos
—	wird n. gef.	
—	—	der Goldchloridniederschlag wird schnell unter Rothfärb. zersetzt
grün d. braun	—	die mit Salpeter vers. Lösung in SO^4H^2 wird nach Abblassen der blauen Färb. durch Kali roth
—	—	wie Chinin
—	—	giebt mit HCl verd. krystall. Rückstand
blau d. violett und roth	—	
—	—	
—	—	die Schwefelsäurelösung wird mit Brom violett
braun	—	conc. Salzsäure färbt Lös. in Fröhde's Reag. tiefblau
—	—	Schwefelsäure und Ceroxyd färben kirschroth
		wirkt pupillenerweiternd
—	—	
olivengrün	farblos	wird beim Erwärmen mit SO^4H^2 und wenig Eisenchlorid blau
braun	blau	reducirt Jodate, Silbernitrat, roth. Blutlaugensalz etc.
—	—	die Krystalle, mit schwacher Jodlösung befeuchtet, werden blau
—	—	schöne rothe Färb. b. Eindampf. der Lös. in verd. Schwefelsäure
—	—	giebt mit HCl verdunst. amorph. Rückstand
—	—	wie Aconitin
—	—	wird beim Erw. mit SO^4H^2 blau
—	—	Chlorkalksolution f. roth. Der Quecksilberjodidniederschl. in Alkohol löslich. Physostigmin bewirkt Tetanus
grün	—	
—	giebt in HCl Lös. Niederschlag	
—	—	haben viel schwächere Wirkungen
—	—	wie Veratrin
—	—	heisse Misch. gl. Vol. Alkohol u. Schwefelsäure wird durch S. roth
—	—	
blau, schnell violett u. roth	braung. N.	die Blaufärbung wird noch schöner mit SO^4H^2 und Ceroxyd erhalten.
—	—	das Golddoppelchlorid ist leicht löslich
—	—	
—	—	wie Caffeïn
—	—	
rothbraun	giebt in HCl Lös. Niederschlag	
—	—	

mit conc. Schwefelsäure gemengt, violettroth, ebenso Solanin, Brucin. Morphin wird unter

§ 172. Ueber die Prüfung von Alkaloiden auf optischem Wege siehe Buignet [1]), über Polarisation (§ 185) derselben namentlich auch Hesse [2]). Ueber die Absorptionsspectra, welche bei Farbenreactionen der Alkaloide beobachtet werden, siehe Meyer [3]) und Poehl [4]).

Die Sublimationstemperatur der Alkaloide ermittelt Armstrong in einem ähnlichen Apparate, wie er in § 17 für die Schmelzpunktsbestimmung der Fette etc. beschrieben wurde. Er lässt das zu untersuchende Alkaloid auf ein Deckgläschen bringen, auf welches ein ca. $^1/_8$—$^2/_3$ Zoll hoher Glasring gekittet wurde, der nach oben selbst wieder ein Deckgläschen trägt. Letzteres wird später, sobald sich ein Anflug an demselben beobachten lässt und nachdem die dazu erforderliche Temperatur notirt worden, mikroskopisch untersucht, um festzustellen, ob das Alkaloid amorph oder krystallinisch erhalten worden. Zum Erhitzen des Alkaloides können wie bei den Schmelzpunktsbestimmungen Quecksilber oder für höhere Temperaturen Schnelloth oder andere leichtschmelzbare Legierungen benutzt werden.

Ueber die bei der Mikrosublimation der Alkaloide zu beobachtenden Erscheinungen siehe Helwig, Guy, Waddington u. A. [5])

Ueber die Krystallisation der Alkaloide liegen endlich sehr eingehende Untersuchungen von Erhard [6]) vor.

§ 173. Für einige bekannte Alkaloide will ich hier den Platin- und Goldgehalt ihrer auf Zusatz von den betreffenden Chloriden entstehenden Doppelsalze (§§ 63 und 65) angeben. Es enthalten (bei 100° getrocknet) 100 Theile

Doppelchlorid des	Gold	Platin
Atropins . . .	31,37 Th.	— Th.
Aconitins . . .	22,06 „	— „
Amanitins . . .	44,23 „	— „
Berberins . . .	29,16 „	18,11 „

[1]) Journ. de. Pharm. et de Chim. 3 Sér. T. 40 p. 252 (1862).

[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. B. 176 p. 89 (1875) u. B. 192 p. 161 (1878), siehe ferner Oudemans ib. B. 182 p. 33 (1877), desgl. Arch. Néerland. des sc. exactes et naturelles, T. 10 p. 193 (1875) und von älteren Arbeiten namentlich diejenige Bouchardat's in den Annal. d. Chim. et de Phys. T. 9 (3 Sér.) p. 213. Siehe auch die weiter unten erwähnte Arbeit von Poehl.

[3]) Arch. f. Pharm. B. 13 p. 413 (1878).

[4]) Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1876 p. 353.

[5]) Vergl. Hellwig, „Das Mikroskop in der Toxicologie", Mainz, Guy im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 8 p. 718, Vol. 9 p. 10, p. 58, p. 106, p. 195 u. p. 370, Waddington ib. V. 9 p. 266 u. p. 409, Stoddart ib. p. 173, Brady ib. p. 234, Ellwood ib. V. 10 p. 152, Ledgewick Brit. Rev. V. 81 p. 262.

[6]) N. Jahrb. f. Pharm. B. 25 p. 129, p. 193, p. 283, B. 26 p. 9 u. p. 129 (1866). Aeltere Arbeiten haben wir von Hühnefeld „Chemie der Rechtspflege", Berlin 1823, Anderson im Chem. Ctrlbl. Jg. 1848 p. 591, Taylor „On Poisons" (die neueste Aufl. erschien in London 1875), Guy „Princip. of forens. med.", Briand et Chaudé „Médécine legale". Paris 1858.

Doppelchlorid des	Gold		Platin	
Brucins	—	Th.	16,52	Th.
Caffeïns	37,02	„	24,58	„
Chinins	40,0	„	26,26	„
Cinchonins . . .	—	„	27,36	„
Cinchonidins . .	—	„	27,87	„
Conchinins . . .	40,04	„	27,38	„
Coniins	—	„	29,38	„
Curarins . . .	—	„	32,65	„
Delphinins . . .	26,7	„	—	„
Delphinoïdins . .	29,0	„	15,8	„
Emetins	—	„	29,7	„
Hyoscyamins . .	34,6	„	—	„
Kodeïns . . .	—	„	19,11	„
Morphins . . .	—	„	19,52	„
Muscarins . . .	43,01	„	—	„
Narcotins . . .	—	„	15,7—15,9	„
Narceïns . . .	—	„	14,52	„
Nicotins	—	„	34,25	„
Papaverins . . .	—	„	17,82	„
Pilocarpins . . .	35,5	„	23,6—25,2	„
Piperins	—	„	12,7	„
Strychnins . . .	29,15	„	18,16	„
Thebains . . .	—	„	18,71	„
Theobromins . .	—	„	25,55	„
Veratrins . . .	21,01	„	—	„

§ 174. Will man nach § 65 mit Hülfe von Kaliumquecksilberjodid titriren, so wird man in Fällen, wo Blätter oder leicht pulverisirbare Stengel vorliegen, auch häufig mit Alkohol extrahiren, nach Verdunsten des letzteren, den Rückstand in säurehaltigem Wasser aufnehmen und dann mit dem Reagens behandeln können. Sollte man aber stärkemehlreiche, schwer pulverisirbare Substanzen haben (z. B. Aconitknollen), so würde bei diesen nicht selten dadurch ein Fehler entstehen, dass der Weingeist etwas gröbere Bruchstücke der Substanz nicht gleichmässig durchdringt und unvollständig extrahirt. Besser ist es hier, zunächst die Substanz mit etwa dem doppelten Gewichte verdünnter wässriger Schwefelsäure (1 : 30) durchweichen zu lassen und dann die Alkoholextraction vorzunehmen.

Bei der Bestimmung des Atropins, wo Tüpfelproben nicht gemacht werden können, wird man zweckmässig so verfahren, dass man auf einmal soviel Reagens zu Lösung bringt, als voraussichtlich zur Fällung des grösseren Alkaloidantheiles nothwendig ist. Dann lässt man einige Stunden stehen, bis die Flüssigkeit völlig klar geworden, giebt aufs neue Reagens hinzu, lässt wieder stehen bis Klärung eingetreten ist und fährt so fort, bis der letzte

Tropfen keine weitere Trübung mehr bewirkt. Je näher man dem Sättigungspunkte ist, um so schneller wird die Flüssigkeit klar. Zuletzt kann man alle 5—10 Minuten Reagens zufliessen lassen.

Uebrigens kann man hier auch den Niederschlag, welcher durch überschüssiges Kaliumquecksilberjodid gefällt wurde, abfiltriren, in Alkohol von 90—95 % Tr. lösen, die filtrirte Lösung verdunsten und den Rückstand $(C^{17}H^{24}NO^3J)^2 + HgJ_2^2 = 40{,}9\,\%$ Atropin wägen.

Für Hyoscyamin gelten dieselben Regeln wie für Atropin[1]).

Beim Coniin ergaben mir die Versuche, das Alkaloid mit Hülfe von Kaliumquecksilberjodid gewichtsanalytisch zu bestimmen, stets viel zu geringe Mengen, weil die betreffende Verbindung sehr leichtlöslich. Siehe weiter §§ 175 und 180.

Will man durch Titriren mit Kaliumquecksilberjodid den Werth der Semina Strychni und Ignatii bestimmen, so hat man den Umstand zu berücksichtigen, dass diese zwei, auf Thiere wenigstens quantitativ verschieden wirkende Alkaloide, das Strychnin und Brucin enthalten. Ich habe deshalb in meiner „Werthbestimmung“ [2]) folgenden Weg der indirecten Ermittelung beider Alkaloide in Vorschlag gebracht:

Die feingeraspelten Samen (15—30 g) werden dreimal mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1:50) ausgekocht, jedesmal scharf ausgepresst. Die vereinigten Decocte (ca. 700 CC.) werden mit Magnesia versetzt, bis die grössere Menge (nicht alle) freier Säure neutralisirt worden, dann wird im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdunstet und auf je 1 Vol. des Rückstandes 2,4 Vol. Alkohol von 90 % zugesetzt. Nach einigem Stehen wird filtrirt, der Schleim gut mit Weingeist von 65 % nachgewaschen, das alkoholische Filtrat nebst Waschflüssigkeit auf ca. 30—50 CC. abdestilirt. Die rückständige Flüssigkeit wird (sauer) mit Chloroform ausgeschüttelt, um fremde Stoffe fortzuschaffen, vollständig wieder vom Chloroform befreit, durch Ammoniak übersättigt, mit Chloroform so lange ausgeschüttelt, als dieses Alkaloid aufnimmt. Das bei Verdunstung dieser Chloroformausschüttelungen hinterbleibende Alkaloidgemenge wird gewogen, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, nach dem Abdunsten des Säureüberschusses mit Kaliumquecksilberjodid titrirt. Es berechnet sich dann die Menge des Strychnins nach Formel $x = 5{,}566\,[(0{,}0197 \cdot c) - m]$, die des Brucins nach $y = 6{,}566\,[m - (0{,}0167 \cdot c)]$, wobei c die Anzahl verbrauchter CC. des Reagens und m das Gewicht der Alkaloide bezeichnet. Noch besser ist es, wenn man statt der Alkaloide die Menge der Chlor-

---

[1]) Vergl. meine „Werthbestimmung“ p. 32 u. Thorey „Ueber die Vertheil. des Stickstoffs im schwarzen und weissen Bilsenkraute“. Diss. Dorpat 1869, desgl. Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1869 p. 265 u. 333.

[2]) p. 64, vergl. auch Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1866 p. 233.

hydrüre derselben wägt und dann berechnet Strychninchlorhydrür $x = 6{,}1733\,[(0{,}02152 \cdot c) - m]$ und Brucinchlorhydrür $y = 7{,}1733\,[m - (0{,}01852 \cdot c)]$, in welchen c dieselbe Bedeutung wie oben hat und m das Gewicht der Chlorhydrüre bezeichnet.

Für die quantitative Bestimmung von Morphin und Narcotin habe ich gezeigt, dass hier ein Titriren mit Kaliumquecksilberjodid nur dann angebracht ist, wenn man diese Alkaloide schon isolirt vor sich hat (§§ 182 und 187) und das Resultat der Wägung controliren will. Im Opium selbst kann mit dem genannten Reagens eine summarische Alkaloidtitrirung nicht ausgeführt werden.

Ueber die Untersuchung des Chelidoniums vergl. § 65 und meine „Chemische Werthbestimmung" p. 98.

In Bezug auf die Werthbestimmung der Sabadillsamen mittelst Kaliumquecksilberjodid ist es höchst unbequem, dass die drei vorhandenen Alkaloide auf das Reagens wirken [1]). Ein Titriren der Auszüge des Samens kann demnach höchstens verwerthet werden, um zwei verschiedene Sorten der Samen mit einander zu vergleichen. Wollte man die drei Alkaloide annähernd von einander trennen, so müsste man bedenken, dass man nach den Untersuchungen Weigelins [2]) die drei Alkaloide mit Chloroform gemeinschaftlich ausschütteln kann, dass Sabadillin in Aether fast unlöslich ist, während es bei gew. Temperatur von ca. 150 Th. Wasser aufgenommen wird, dass Sabatrin in Aether sehr leicht und auch in 40 Th. kalten Wassers löslich ist und dass endlich Veratrin sich in 10 Th. Aether und 1000 Th. kalten Wassers lösen soll.

Auch für die Calabarbohnen ist durch die Versuche von Harnack und Witkowski jetzt bewiesen worden [3]), dass sie zwei verschieden wirkende Alkaloide, das Calabarin und Physostigmin, enthalten. Auch für diese hat deshalb eine summarische titrimetrische Alkaloidbestimmung durch Kaliumquecksilberjodid nur bedingungsweise Werth. Möglich, dass aber durch das erwähnte Reagens eine gewichtsanalytische Bestimmung erreicht werden könnte, da, wie in § 171 angegeben wurde, die Niederschläge des Calabarins und Physostigmins sich dadurch unterscheiden, dass erstere in Alkohol unlöslich, letztere löslich sind.

§ 175. Für Coniin hat Zinoffsky [4]) nachgewiesen, dass da, wo es in ammoniaksalzfreien Auszügen vorhanden ist, ein Titriren

---

[1]) Vergl. E. Masing im Arch. f. Pharm. B. 9 p. 310 (1876).

[2]) Vergl. Weigelin, „Unters. über die Alkaloide der Sabadillsamen", Diss. Dorpat 1871. Siehe auch P. G. A. Masing, „Beitr. z. gerichtl. chem. Nachw. des Stychnins u. Veratrins" Diss. Dorpat 1868.

[3]) Vergl. Arch. f. exper. Pathol. und Pharmacol. Jg. 5 p. 401 (1876).

[4]) „Die quantitat. Best. des Emetins, Aconitins und Nicotins", Diss. Dorpat 1872.

mit Phosphormolybdänsäure recht befriedigende Resultate ergiebt. Die letztere war so eingestellt, dass dieselbe $\frac{1}{10000}$ Aeq. Strychnin und $\frac{4}{10000}$ Coniin entsprach, also 1 CC. = 0,05 g Coniin waren. Z. verbrauchte auf

0,125 g	Coniin	2,5	CC.	=	0,125 g
0,30 „	„	6,3	„	=	0,315 „
0,20 „	„	4,1	„	=	0,205 „
0,15 „	„	3,1	„	=	0,155 „
0,43 „	„	8,7	„	=	0,435 „
0,150 „	„	3,0	„	=	0,150 „

Poehl [1]) hat dasselbe Reagens zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Pilocarpins verwendet, giebt aber zu, dass durch dasselbe nur annähernd richtige Resultate erlangt werden. 10 g der Jaborandiblätter werden mit Wasser, welchem 1 % Salzsäure zugesetzt war, extrahirt, das Infus mit Bleiessig gefällt, aus dem Filtrate der Bleiüberschuss durch Salzsäure niedergeschlagen. Nach erneuerter Filtration wird alles durch Phosphormolybdänsäure Fällbare präcipitirt, der Niederschlag abfiltrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. 100 Theilen des Niederschlages sollen 45,66 Th. Pilocarpin entsprechen.

Das Bedenkliche bei dieser Art der Bestimmung, welche in reinen Alkaloidlösungen wohl in manchen Fällen bessere Resultate, wie die mit Kaliumquecksilberjodid ergeben würde, ist, dass man bei Pflanzenauszügen häufig nicht dafür garantiren kann, dass nicht mit dem Alkaloid zugleich Ammoniak und andere amidische Substanzen niedergeschlagen werden, die man dann für Alkaloid berechnen würde. Speciell für Pilocarpin muss noch bemerkt werden, dass die von Poehl angenommene Zusammensetzung seines Niederschlages nach Christensen einer Revision bedarf.

Chininphosphormolybdat (dasselbe muss unter 70° getrocknet werden) enthält nach Prescott (a. a. O.) 27,3 % Chinin.

Ueber Anwendung der Phosphorwolframsäure siehe § 177.

Auch Gerbsäure hat man [2]) bei der quantitativen Bestimmung der Alkaloide derart zu verwerthen gesucht, dass man den durch sie erzeugten Niederschlag wog oder das Alkaloid, nachdem man es durch Bleioxyd oder andere Basen wieder in Freiheit gebracht hatte, austrocknete und wog. Gegen erstere Art der Bestimmung habe ich einzuwenden, dass die Tannate der Alkaloide fast nie von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Besser

---

[1]) „Unters. der Blätter des Pilocarpus officin." St. Petersburg 1879. Siehe aber auch Harnack u. Meyer in den Annal. d. Chem. und Pharm. B. 204 p. 67 (1880) u. Christensen in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1881.

[2]) Vergl. z. B. Lefort im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 9 p. 117 und 241 (1869), desgl. in meiner „Werthbestimmung" p. 40.

liesse sich in einzelnen Fällen wohl der letztere Weg der Analyse verwenden, vorausgesetzt, dass die Gerbsäureverbindung des betr. Alkaloides schwerlöslich genug ist und dass nicht das Alkaloid, wie es z. B. beim Curarin geschieht, durch die bei der Zersetzung verwendeten Oxyde zersetzt wird (§ 64).

Ueber Versuche einzelne Alkaloide mit Hülfe von Pikrinsäure für die quantitative Bestimmung zu fällen siehe Hager[1]) und Hilbig[2]). Ich zweifle nicht daran, dass man durch Combination dieser Fällung mit dem Ausschüttelverfahren in manchen Fällen recht befriedigende Resultate gewinnen könnte.

§ 176. Für die in § 66 angegebene Bestimmung des Caffeïns (Theïns, Guarannins) bemerke ich noch, dass sie bei Anwendung von Aether[3]) noch reineres Caffeïn und dementsprechend ein besseres Resultat ergiebt, wie bei Anwendung von Chloroform, dass man aber mehrmals mit Aether die höchst fein gepulverte Masse extrahiren muss, wenn man sicher sein will, alles Alkaloid in Lösung zu bringen. Auch ein Gemenge von 1 Th. Chloroform und 3 Th. Aether habe ich hiebei mit Erfolg benutzt.

Will man den Alkaloidgehalt der Guaranna ermitteln, so nehme man zur Extraction kein säurehaltiges Wasser, das auch zur quantitativen Bestimmung des Theïns im Thee nicht angewendet zu werden braucht.

Bei directer Extraction des gepulverten Thees mit Chloroform, wie sie Lieventhal bei der quantitativen Bestimmung des Alkaloides verwendet hat[4]), erhält man lange nicht alles Theïn in Lösung. Einen gleichen Einwand glaube ich auch gegen die Methode von Claus[5]) erheben zu müssen, bei welcher der Thee mit Aether extrahirt, der Aetherauszug mit verd. Schwefelsäure geschüttelt, das wieder abgetrennte Wasser mit Magnesia neutralisirt, dann verdunstet und der Rückstand mit Aether erschöpft werden soll. Ich habe hier noch hinzuzufügen, dass schwerlich der vollständige Uebergang des Caffeïns aus Aether in säurehaltiges Wasser zu erreichen sein wird[6]).

---

[1]) Pharm. Ctrlbl. Jg. 10 p. 137 u. p. 145 (1871). Vergl. auch Medin und Almén im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1871.

[2]) a. a. O. p. 28.

[3]) Vergl. Würthner's Untersuchungen in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1872 p. 711 u. Weyrich, „Ein Beitr. z. Chemie des Thees u. Kaffees", Dissert. Dorpat 1872.

[4]) Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1872 p. 369.

[5]) ibid. Jg. 1862 p. 357 u. 565.

[6]) Ueber ältere Methoden von Peligot u. Zöllner siehe in meiner „Chem. Werthbestimmung" p. 59. Sonstige Methoden der quantitat. Caffeïnbest. von Comaille siehe Ztschr. f. anal. Chem. B. 15 p. 474 (1876), von Markownikoff ib. B. 16 p. 127 (1877), Cazeneuve u. Caillol ib. B. 17 p. 221 (1878). Letztere ersetzen bei dem oben angegebenen Verfahren die Magnesia durch Kalk, den Aether durch Chloroform. Auch Markownikoff wendet Chloroform an. — Will

§ 177. Zur quantitativen Bestimmung des Theobromins in den Cacaosamen fand Trojanowsky folgendes Verfahren brauchbar [1]). Ca. 5 g der zerriebenen Samen wurden, mit Petroläther entfettet, mit Glaspulver und etwas Wasser so fein wie möglich zerkleinert, zuletzt mit Wasser zum dünnen Brei gebracht, mit dem gleichen Gew. gebrannter Magnesia gemischt und im Wasserbade bei 60—70 ausgetrocknet. Der Rückstand wurde wiederum auf das feinste gepulvert und mit 80procentigem Weingeist unter Rückflusskühlung kochend extrahirt. Die Abkochungen wurden kochend filtrirt, in einem Becherglase verdunstet, aus dem Rückstande ein Rest von Fett mit Petroläther fortgenommen, endlich, nach erneuertem Trocknen, wurde die Masse mit kaltem Weingeist auf ein tarirtes Filter gebracht, mit Weingeist nachgewaschen, bis das Theobromin fast farblos war. Letzteres wurde endlich getrocknet und gewogen, seinem Gewichte aber für je 1 CC. des zum Waschen benutzten Weingeistes 0,0007 g Theobromin zuaddirt [2]).

Wolfram bestimmt das Theobromin in den Cacaosamen [3]) durch Fällen mit Phosphorwolframsäure (§ 64) und Wieder-

---

man in Kaffeebohnen das Alkaloid ermitteln, so macht die feine Zerkleinerung derselben, welche zu einem Gelingen des Versuches durchaus erforderlich ist, viel Mühe. Am besten gelingt sie, wenn man die Samen vor dem Pulvern recht vollständig bei 110° entwässert. Uebrigens hat die Arbeit von Weyrich gezeigt, dass der Caffeïngehalt der Samen allein nicht ausreicht, um den Werth einer Kaffeesorte zu beurtheilen. Auch wenn man noch den Gehalt an Aschenbestandtheilen, Kali, Phosphorsäure hinzunimmt, bleiben hier gewisse Bedenken. Gleiches gilt nach den Untersuchungen, welche ich von Levesie ausführen liess (Arch. f. Pharm. B. 8 p. 294 1876), von der Bestimmung des Fettes, des Schleimes, der Gerbsäure und des Zellstoffs. Auch bei den Theeblättern gestatten die Mengen des Theïns, der in Wasser löslichen Bestandtheile, der Asche, des Kalis, der Phosphorsäure, des Schleimes, der Gerbsäure und des Gesammtstickstoffs, die ich durch Weyrich bestimmen liess, nur die Verfälschung des Thees mit fremden Substanzen oder schon erschöpften Blättern festzustellen, nicht eine gute Theesorte von einer schlechten zu unterscheiden.

[1]) „Ein Beitr. zur pharmacogn. u. chem. Kenntniss des Cacaos." Dissert. Dorpat 1875. Auch in dieser Arbeit finden sich quantitative Bestimmungen der sonstigen wichtigeren Bestandtheile verschiedener Cacaosorten (Fett, Amylum, Stickstoff, Asche).

[2]) Nach den Bestimmungen, welche ich von Treumann ausführen liess, verlangt 1 Th. Theobromin bei 100° 148,5 Th. Wasser, bei 17° aber 1600 Th. desselben um gelöst zu werden. Von siedendem abs. Alkohol bedarf T. 422,5 Th. von abs. Alkohol bei 17° 4284 Th., von siedendem Chloroform 105 Th. In seinen Löslichkeitsverhältnissen weicht es bedeutend von Caffeïn ab, mit dem es sonst in der Chlor-Ammoniakprobe übereinstimmt. Theobromin lässt sich aus Wasserlösungen durch Benzin nicht ausschütteln. (§ 55.) Siehe Arch. f. Pharm. B. 12 p. 1 (1878). Theobromin wird durch bas. Bleiacetat aus Wasserlösung nicht gefällt.

[3]) Ztschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 346 (1879). Das von ihm benutzte Reagens wurde durch Lösen von 100 g wolframsauren Natrons und 60—80 g phosphorsauren Natrons in 500 CC. mit Salpetersäure angesäuerten Wassers bereitet. Ueber die Anwendung der Phosphorwolframsäure als Reagens für Alkaloide siehe auch Scheibler im Journ. f. pr. Chem. B. 80 p. 211 (1866).

abscheidung aus diesem Niederschlage. Er kocht ca. 10 g der zu feinem Brei zerriebenen Substanz mit Wasser aus, wäscht nach dem Filtriren mit siedendem Wasser (700—800 CC.) so lange nach, bis in der Waschflüssigkeit kein Alkaloid mehr nachgewiesen werden kann, fällt aus den Auszügen und Waschwässern alles fremde, durch ammoniakal. Bleiacetatlösung Präcipitirbare, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Natronlauge, dampft auf ca. 50 CC. ein, macht durch Schwefelsäure sauer, filtrirt das Bleisulfat ab und fällt aus dem Filtrate, welches ca. 6 % freie Schwefelsäure enthalten muss, mit überschüssiger Phosphormolybdänsäure unter Erwärmen das Theobromin. Nach dem Erkalten wird filtrirt, der Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, weiter mit Aetzbaryt bis zur alkalischen Reaction versetzt, erwärmt, der Barytüberschuss durch Schwefelsäure, der Ueberschuss letzterer durch Baryumcarbonat fortgenommen, heiss filtrirt, das Filtrat eingedampft, sein Rückstand getrocknet, gewogen. Vom Gewichte dieser Masse wird die bei späterem Wägen hinterbleibende Asche abgezogen, der Rest als Theobromin angesetzt.

§ 178. Die quantitative Bestimmung des Piperins führten Cazeneuve und Caillol [1]) so aus, dass sie ca. 10 g des feingemahlenen Pfeffers mit dem doppelten Gewichte gelöschten Kalks und soviel Wasser, dass ein dünner Brei entstand, 1/4 Stunde kochten, dann im Wasserbade austrockneten und den feingepulverten Rückstand mit Aether erschöpften. Das bei Verdunstung des Aetherauszuges hinterbleibende Piperin soll aus heissem Alkohol umkrystallisirt und dann gewogen werden. Wie mir scheint, wäre es zweckmässig, zuvor das Pfefferpulver mit kaltem Petroläther zu entfetten, und erst dann obiges Verfahren in Anwendung zu bringen. Möglicherweise könnte dann das spätere Umkrystallisiren vermieden werden und an seine Stelle ein Auswaschen des Alkaloidrückstandes mit Petroläther und zuletzt mit etwas kaltem Wasser treten. (Vergl. auch § 64.)

§ 179. Die acidimetrische Bestimmung des Nicotins, von welcher in § 68 die Rede war, führt Schloessing so aus, dass er durch die zerkleinerten Tabakblätter Aether- und Ammoniakdampf treibt, den Aether in Gemeinschaft mit Nicotin und Ammoniak condensirt, später Aether und Ammoniak abdunsten lässt und zuletzt das Nicotin mit verd. Schwefelsäure titrirt. Hierbei bleibt Ammoniak beim Nicotin und die Menge des letzteren wird zu hoch gefunden (vergl. Kosutány und meine „Werthbestimmung").

Wittstein, Brandl und auch Liecke extrahiren den Tabak mit schwefelsäurehaltigem Wasser, letzterer dampft den Auszug bis zur Syrupconsistenz ab, schüttelt mit doppeltem Vol. Alkohol gut durch, filtrirt, wäscht mit Weingeist nach, verdunstet die alkoholischen

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 379 (1878).

Filtrate, destillirt (zuletzt bei 260°) unter Zusatz überschüssiger Kalilauge, indem er in einer abgemessenen Menge titrirter Schwefelsäure auffängt, und titrirt den Ueberschuss letzterer mit Natronlösung zurück. Die beiden erstgenannten Autoren destilliren direct den sauren Auszug mit Kalihydrat, sättigen das Destillat mit titrirter Schwefelsäure, deren Menge sie sich genau merken, dampfen die Lösung der Sulfate zur Trockne ein, extrahiren dann durch Alkohol das Nicotinsulfat und ermitteln in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande die Schwefelsäure, um diese von der früher verbrauchten Säuremenge abzuziehen. Aus dem Rest berechnen sie das Nicotin.

Kosutány behandelt die im Wasser aufgeweichten Blätter mit Kalkmilch, bis das Ammoniak entfernt worden, extrahirt mit Wasser, schüttelt den filtrirten Auszug mit Petroläther aus und entzieht letzterem, nachdem er völlig vom Auszuge getrennt worden, das Alkaloid, durch Schütteln mit einer bekannten Menge titrirter Schwefelsäure, deren Ueberschuss er schliesslich mit titrirtem Barytwasser zurückmisst. Vergl. hierüber meine „Werthbestimmung" pag. 55.

§ 180. Auch zur quantitativen Bestimmung des Coniins hat man ähnliche Methoden benutzt, über welche ich mich bereits in meiner „Werthbestimmung" p. 42 ausgesprochen habe.

Ebendort habe ich auch bereits hervorgehoben, dass gewichtsanalytische Bestimmungen, bei denen das Coniin der Aether- oder Petrolätherausschüttelungen mit Salzsäure gebunden, nach dem Verdunsten aus der Chlormenge des Rückstandes das Coniin berechnet werden soll [1]), wegen der Leichtflüchtigkeit des salzsauren Coniins ihre Bedenken haben. (§§ 174 und 65.)

§ 181. Auf Fälle, wo zwei Alkaloide aus einem Pflanzentheile isolirt werden, ist bereits in § 69 aufmerksam gemacht worden. Hier kommt es jetzt darauf an, für das dort Gesagte einige Beispiele aus der Praxis vorzuführen und diese so auszuwählen, dass besonders häufig vorkommende Fälle erörtert und für die Werthbestimmung häufiger benutzter Droguen Winke ertheilt werden. Auf einige derartige Fälle habe ich schon in § 174 die Aufmerksamkeit gelenkt. Ich will im Anschlusse an sie noch einige Methoden besprechen, bei denen es sich gleichfalls um Trennung von nur zwei Alkaloiden handelt.

Im ersten dieser Fälle wollen wir die Möglichkeit ins Auge fassen, dass die zu trennenden Alkaloide ein ungleiches Verhalten gegen Säuren zeigen. Es möge hiezu die Trennung der beiden im Veratrum album, Lobelianum und viride vorkommen-

---

[1]) Vergl. Hager „Untersuchungen" B. 2 p. 150.

den Alkaloide, des Jervins und Veratroïdins[1]) Anlass geben. Denken wir uns den Fall, dieselben wären durch Ausschütteln mit Chloroform gemeinschaftlich isolirt und es wären die Alkaloide durch essigsäurehaltiges Wasser (1:50) wieder in Lösung gebracht worden. Setzt man dann zu solchen Lösungen verd. Schwefelsäure (1:5), so fällt das Jervin zum grössten Theile als saures Sulfat (vegetabilischer Baryt nach Simon) krystallinisch aus der Lösung aus. 1 Th. dieses Salzes bedarf nach Bullock 427 Th. kalten Wassers und der Schwefelsäuregehalt des Niederschlages entspricht 15,5 % (SO^4H^2). Weniger schwerlöslich ist der Salzsäureniederschlag des Jervins (6,55 % ClH), am besten aber eignet sich zu diesem Zwecke das Nitrat, welches man aus der essigsauren Lösung direct durch Kaliumnitrat präcipitiren kann und welches erst in 1200 Th. Wasser sich löst. Veratroïdin wird unter diesen Umständen in Lösung bleiben, aus welcher man es wieder ausschütteln kann. Auch das Paricin lässt sich durch sein schwerlösliches Nitrat von anderen China-Alkaloiden trennen.

Häufiger wird man von dem ungleichen Verhalten zweier Alkaloide gegen Basen Gebrauch machen, wobei wir die beiden Fälle zu unterscheiden haben, dass a. ein Alkaloid aus seinen wässrigen Salzlösungen durch eine Basis gefällt, das zweite begleitende aber nicht gefällt wird und b., dass beide Alkaloide eine Präcipitation erfahren, eines derselben aber von einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgenommen wird. Ersteres wäre z. B. beim Narceïn der Fall, welches, wenn es mit Narcotin zusammen in saurer wässriger Lösung vorliegt, durch Ammoniak nicht gefällt wird, während Narcotin eine fast vollständige Präcipitation erfährt. Letzteres können wir häufiger beobachten; wir werden z. B., wenn wir Morphin und Kodeïn in Lösung haben, ersteres durch überschüssiges Ammoniak ziemlich vollständig niederschlagen, während letzteres in Lösung bleibt und durch Benzin ausgeschüttelt werden kann. Dagegen wird wiederum Morphin durch überschüssiges Kalkwasser nicht gefällt, während dieses Narcotin zur Abscheidung bringt. Aus der Kalklösung des Morphins scheidet sich dieses oft ziemlich vollständig wieder aus, wenn man Chlorammonium hinzufügt (§ 187).

Der Weg zur Trennung durch Präcipitation mit überschüssigen Basen ist übrigens in einigen Fällen, wo man a priori von demselben gute Resultate erwartet hatte, nicht völlig zuverlässig. Strychnin kann, wenn es allein in saurer Lösung vorliegt, durch überschüssiges Ammoniak recht befriedigend ausgeschieden werden, Brucin bleibt unter analogen Umständen solange ungefällt, bis

[1]) Siehe Tobien, „Beitr. z. Kenntniss der Veratrum-Alkaloide". Diss. Dorpat 1877, ferner Bullock im Americ. Journ. of Pharm. Vol. 47 p. 451 u. Vol. 49 p. 453 (1875—77), desgl. Wormley ibid. Vol. 48 p. 4.

der grössere Theil des Ammoniaks abgedunstet ist. Als ich aber versuchte, aus Gemischen beider Alkaloide das Strychnin durch einen Ammoniaküberschuss zu fällen, Brucin aber in Lösung zu behalten und später für die quantitative Bestimmung aus dem Filtrate auszuschütteln, war das Resultat unbefriedigend, weil das Brucin schon z. Th. mit dem Strychnin niederfiel [1]).

Statt der caustischen Basen können bei solchen Trennungen mitunter auch die Carbonate der Alkalien benutzt werden. Auch die Bicarbonate hat man zur Abtrennung einzelner Alkaloide empfohlen, weil man die Beobachtung machte, dass unter Umständen hier zunächst ein in Wasser lösliches Carbonat der einen Pflanzenbase entstehen kann, während eine zweite der Fähigkeit zur Bildung des Carbonates entbehrt und deshalb auch durch Bicarbonat gleich als freie Basis abgeschieden wird. So scheidet man z. B. das Paricin aus verdünnter wässriger Lösung der aus Cinchona succirubra abgetrennten Alkaloide mit Natriumbicarbonat, wobei die übrigen Chinabasen ungefällt bleiben.

§ 182. Was das Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel angeht, so ist hier nochmals daran zu erinnern, dass dieses sowohl in der Weise verwendet werden kann, dass man die trocken vorliegenden Alkaloide mit der geeigneten Flüssigkeit behandelt und das eine derselben durch diese aufnimmt, als auch, dass man aus der ungleichen Disposition der in Wasser vorhandenen Basen, in zum Ausschütteln dienende Flüssigkeiten überzugehen, Nutzen zieht.

Beispiele für den ersten Fall haben wir u. A. in der von mir empfohlenen Trennung von Strychnin und Brucin, bei welcher die trockenen, durch Ammoniak pulverförmig gefällten Alkaloide mit abs. Alkohol behandelt werden. Letzterer nimmt das Brucin ziemlich leicht auf, aber nur sehr schwer das Strychnin [2]). Ebenso gehört hierher eine früher von mir benutzte Trennung der beiden erwähnten Alkoloide, bei welcher ich ihre Benzinlösung verdunstete, bis der grössere Theil des Strychnins abgeschieden war, dann abkühlte, die Mutterlauge abgoss, mit Benzin rasch nachspülte und endlich durch Verdunsten der Mutterlauge und des Waschbenzins das Brucin fand, welches mit geringen Mengen Strychnin (pro CC. 0,0683 g) in Lösung geblieben war. Ich habe nach diesen Methoden mitunter eine ziemlich vollständige quantitative Trennung beider Alkaloide möglich machen können, war allerdings auch wieder stellenweise so wenig von den Resultaten befriedigt, dass ich namentlich die zweite Methode nicht weiter empfehlen kann.

[1]) Siehe meine „Ermittelung von Giften", 2. Aufl. p. 259.

[2]) Vergl. meine „Chem. Werthbestimmung" p. 66. Da die Fällung des Brucin durch Ammoniak, auch wenn man den Ueberschuss desselben grösstentheils abdunsten lässt, nicht leicht vollständig wird, so muss der Rest dieses Alkaloides noch ausgeschüttelt werden.

Wasser lässt sich z. B. zur Trennung von Colchicin und Colchiceïn, welches letztere in Zeitlosenknollen mitunter neben ersterem vorkommt, benutzen. Man darf aber nicht zu wenig Wasser anwenden, weil in concentrirteren wässrigen Lösungen von Colchicin Colchiceïn leichter wie in reinem Wasser aufgenommen wird. Colchiceïn ist in kaltem Wasser sehr schwerlöslich [1]).

Weingeist von 40 % haben Moens [2]), Stoeder [3]) und Hilbig [4]) zur Trennung von Cinchonin und der in Chinarinde vorkommenden „amorphen Base" geeignet gefunden. Letzterer fand Cinchonin in 1100 Th. solchen Weingeistes löslich, da aber bei der Trennung keine gesättigte Cinchoninlösung entsteht, räth er pro CC. angewandten Weingeistes 0,0002 g Cinchonin in Correctur zu bringen. Hilbig fand zu demselben Zweck wasser- und alkoholfreien Aether sehr geeignet, in welchen Cinchonin so wenig löslich ist, dass kaum eine Correctur angebracht zu werden braucht. Die Mischung der beiden Alkaloide muss auf dem Wasserbade völlig ausgetrocknet und dann auf das sorgfältigste gepulvert sein.

Eine Trennung von Alkaloiden durch Aether kann auch mitunter derart ausgeführt werden, dass man zunächst die Aetherlösung, welche beide enthält, langsam verdunstet und, vorausgesetzt, dass das eine sich krystallinisch abschied, den amorph bleibenden Antheil durch langsames Auswaschen mit Aether, welcher in Dampfform hinzutritt, entfernt. So hatten wir z. B. mit Marquis [5]) die Trennung von Delphinin und Delphinoïdin derart erreicht, dass ersteres in völlig farblosen Krystallisationen zurückblieb.

Das Gemenge der Alkaloide befand sich in der Kochflasche *a*, welche, wie es Fig. 8 A. anzeigt, umgekehrt in das weitmündige Glas *b* gesteckt war, auf dessen Boden ca. 10 CC. alkoholfreien Aethers sich befanden. Der ganze Apparat wurde mehrere Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt, wobei ein Theil der aus *b* abdunstenden Aetherdämpfe sich in *a* wieder verflüssigten, so dass von Zeit zu Zeit ein dickflüssiger Tropfen mit Delphinoïdin gesättigten Aethers in das untere Gefäss fiel.

Will man den ganzen Process etwas mehr reguliren, so kann man sich statt des ersteren der Fig. 8 abgebildeten Apparates *A* des unter *B* dargestellten bedienen, bei welchem der mit einer Glasplatte bedeckte Trichter *a*, in welchem das Kölbchen liegt, mittelst eines bei *K* steckenden Korkes hoch und niedrig gestellt werden kann.

---

[1]) Siehe Hertell, Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1881 No. 13—18.

[2]) Nieuw Tijdschrift voor de Pharm. in Nederl. Jg. 1869 p. 322, Jg. 1870 p. 7 u. Jg. 1875 p. 161.

[3]) Arch. f. Pharm. B. 13 (1878) p. 243.

[4]) „Kritische Beurth. der Method. zur Trennung u. quant. Best. der China-Alkaloide." Diss. Dorpat 1880.

[5]) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. B. 7 p. 55 (1877).

Ueber Trennung von Morphin und Narcotin mittelst Aether siehe in § 187. Auch zur Trennung des ersterwähnten Alkaloides von Kodeïn und Thebaïn können (alkoholfreier) Aether und Chloroform Verwendung finden.

Auf dem Wege der Ausschüttelungen können wir gleichfalls Morphin von Thebaïn, Codeïn, Narcotin trennen, da die drei letzterwähnten Alkaloide aus ammoniakalisch gemachten wässrigen Auszügen durch Benzin fortgenommen werden, in welches Morphin kaum spurweise übergeht.

Wir können ferner nach demselben Princip, wie schon gesagt, Delphinin und Delphinoïdin, welche in Aether übergehen, von Staphisagrin[1]), welches von diesem nicht gelöst und erst durch Chloroform aufgenommen wird, trennen.

§ 183. Um nun endlich auch einige Beispiele für die Benutzung von Salzen und anderen Combinationen der Alkaloide,

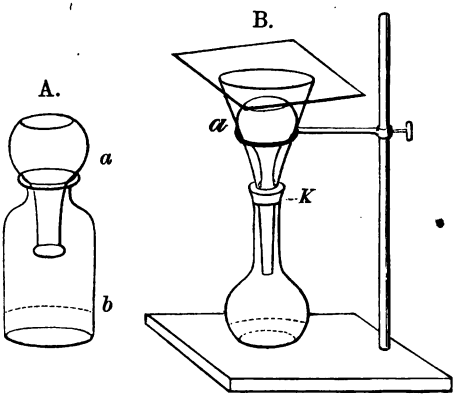


Fig. 8.

mittelst derer man Trennungen bewerkstelligen kann, vorzuführen, mache ich auf die Anwendung von Tartraten zur Abscheidung von Chinin und Cinchonidin[2]) und zur quantitativen Trennung dieser beiden Alkaloide von Conchinin und Cinchonin aufmerksam (Conf. § 184, I).

Ich verweise ferner auf die Benutzung von Jodkalium oder Jodnatrium zur Trennung des Conchinins von Cinchonin und „amorphem China-Alkaloid“ (conf. § 184, IV), die von Wittstein empfohlene Trennung des Strychnins und Brucins mittelst der in alkoholischer Lösung hergestellten Oxalate[3]),

[1]) Siehe die ebencitirte Abhandlung von Marquis und mir.

[2]) Vergl. Moens a. a. O. Johanson im Arch. f. Pharm. B. 10 p. 418 (1877) und Hilbig a. a. O.

[3]) Vierteljsch. f. prakt. Pharm. B. 8 p. 409 (1859).

die Trennung von Chinin und Cinchonidin durch Ueberführung des ersteren in die Herapathitverbindung[1]) (conf. § 184, II).

Von der Trennung des Calabarins und Physostigmins durch Kaliumquecksilberjodid war schon in § 174 die Rede. Auch Chelidonin und Sanguinarin liessen sich vielleicht in ähnlicher Weise von einander trennen[2]). Goldchlorid lässt sich z. B. bei der Trennung von Muscarin und Amanitin verwenden, da die Doppelverbindung des ersteren leichter in Wasser löslich ist, wie die des letzteren[3]).

Platinchlorid wurde zur Scheidung des Paytins[4]) von anderen China-Alkaloiden gebraucht, da sein Doppelsalz sehr schwerlöslich in Wasser ist. Auch bei der Trennung des Ammoniaks von solchen Alkaloiden und Amiden, deren Platinverbindungen leichter löslich als die des ersteren sind, kann das Platinchlorid Nutzen gewähren (§ 98). Uebrigens achte man darauf, dass einzelne Alkaloide in ihren Niederschlägen mit Gold- und Platinchlorid sich sehr leicht zersetzen (Curarin).

§ 184. Die Trennung und quantitative Bestimmung von mehr als 2 und 3 Alkaloiden haben wir z. B. bei der Untersuchung von Chinarinden auszuführen. Dass in diesen eine grosse Anzahl Pflanzenbasen vorkommen können, ist bekannt; finden sich nun auch einzelne derselben in so kleiner Menge und so selten vor, dass wir sie zunächst in der Mehrzahl der Fälle vernachlässigen können, so bleiben doch an wichtigeren Alkaloiden immer noch mindestens 5 übrig, deren An- oder Abwesenheit zu kennen, deren Menge festzustellen, für die Werthbestimmung der Cinchonenrinden Bedeutung hat. Diese 5 Alkaloide sind das Chinin, Cinchonidin, Conchinin, Cinchonin und die sogenannte amorphe Base. Zu ihrer Mengenbestimmung benutzt man das nach § 67 isolirte Alkaloidgemenge. Für die Trennung und Einzelbestimmung bringe ich das Verfahren in Vorschlag, welches von Moens und zuletzt von Hilbig[5]) auf Grundlage zahlreicher Controleversuche als zweckmässig erkannt wurde.

I. Es soll zunächst das ebenerwähnte Alkaloidgemenge in Essigsäure[6]) ohne Anwendung von Wärme gelöst, die

[1]) Vergl. de Vry im Pharm. Journ. and Trans. 1. Ser. Vol. 11 p. 448 u. Vol. 12 p. 6, 3 Ser. Vol. 6 p. 461 N. Tijds. voor de Pharm. Jg. 1881 u. Hilbig a. a. O.

[2]) Siehe meine „Chem. Werthbestimmung" p. 102.

[3]) Vergl. Harnack im Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. B. 4 p. 82 (1875).

[4]) Vergl. Hesse in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 10 p. 2152 (1877).

[5]) a. a. O.

[6]) Hilbig hat auch mit Salz- und Weinsäure experimentirt, aber bei der Essigsäure die besten Resultate erhalten. Namentlich bei der Salzsäure veranlassen die später bei der Tartratfällung entstehenden Chloride Fehler. Mag übrigens die eine oder andere Säure genommen werden, stets muss der Ueberschuss derselben unschädlich gemacht werden.

Lösung zur Trockne gebracht werden, jedoch so, dass es dabei nicht braun wird. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst und filtrirt, darf aber nicht eingedampft werden. Aus dieser Lösung werden Chinin und Cinchonidin gemeinschaftlich mit Hülfe von (ca. 0,5 g) weinsaurem Ammoniak-Natron, welches hier dem früher angewandtem gewöhnlichen Seignettesalz vorzuziehen ist, als Tartrate gefällt, nach 24 Stunden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. (Auf ca. 1,6 g Basengemisch würde man ca. 30 CC. Filtrat und etwa ebensoviel Waschwasser erhalten.) Für jeden CC. des Filtrates und des zum Auswaschen angewandten Wassers ist als gelöst geblieben 0,000746 g Chinin und 0,000441 g Cinchonidin in Anrechnung zu bringen, falls beide Alkaloide zusammen vorkommen. Bei einer Drogue, welche nur Chinin enthielte, wären als in Lösung bleibend pro CC. Filtrat und Waschwasser 0,001002 g Chinin zu berechnen, bei einer solchen, die nur Cinchonidin führt, 0,000543 g Cinchonidin. Es decken sich demnach diese Correcturen nicht vollständig, weil Chinin- und Cinchonidintartrat bei gemeinschaftlichem Vorkommen gegenseitig sich in Bezug auf Löslichkeit beeinflussen. Wäre Chinin allein vorhanden, so würden 100 Th. des Tartratniederschlages = 79,41 Th. wasserfreiem Chinin, wäre allein Cinchonidin anwesend, so entsprächen 100 Th. Tartrat 76,8 Th. Alkaloid.

II. Der Tartratniederschlag wird zur Trennung von Chinin und Cinchonidin in Weingeist von 90—92% Tr., dem 1,6% Schwefelsäure zugefügt worden, gelöst, nachdem das zum Sammeln des Niederschlages benutzte Filter gleichfalls mit dieser Mischung ausgezogen worden. Man richtet sich so ein, dass aus einem Gewichtsth. Niederschlag 20 Gewth. Lösung erhalten werden. Aus dieser Solution soll nun das Chinin als Herapathit gefällt werden, wozu man am besten nach de Vry[1]) folgende Lösung anwendet: 2 Th. Chinoïdinsulfat werden in 8 Th. 5 procentiger wässriger Schwefelsäure gelöst und langsam unter starkem Umrühren mit einer Solution von 1 Th. Jod, 2 Th. Jodkalium und 100 Th. Wasser versetzt. Der flockige Niederschlag wird schwach erwärmt, bis er harzig zusammenballt, mit warmem Wasser abgewaschen, getrocknet und unter Erwärmen in seinem 6 fachen Gewichte Alkohol von 92—94% gelöst, der beim Erkalten entstehende Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat eingedampft. Endlich wird der Rückstand wieder im 5 fachen Gewicht Alkohol gelöst, nochmals filtrirt und diese Flüssigkeit als Reagens verwendet.

Die Fällung des Herapathit muss unter starkem Umrühren erfolgen, damit nicht ein Theil des Cinchonidin als orange flockiger Niederschlag gefällt werde. Ist bei unvorsichtigem Manipuliren letzteres der Fall gewesen, so muss erwärmt werden, bis das Präci-

[1]) a. a. O.

pitat wieder verschwunden ist. Dass man genug Reagens verwendet hat, erkennt man nach de Vry daran, dass anstatt der Fällung des grünschillernden Herapathits eine intensiv gelbe Färbung eintritt. Nachdem genügend Reagens hinzugefügt worden, wird bis zum beginnenden Sieden erwärmt, wieder abgekühlt, die im Becherglase vorhandene Flüssigkeitsmenge für die später anzubringende Correctur ermittelt, endlich der Niederschlag auf dem schon früher für die Tartrate benutzten Filter abfiltrirt und mit gesättigter alkoholischer Lösung von Chininherapathit ausgewaschen. Nach dem Ablaufen der Waschflüssigkeit kann man das Filter mit dem Trichter zusammen wägen, beide nach dem Trocknen nochmals wägen, um die Menge festgehaltener Herapathitlösung zu ermitteln. Für je 1 g derselben sind 0,00125 g Chinin in Abrechnung zu bringen, für je 1 g der Flüssigkeit, aus welcher sich der Herapathit abgeschieden hatte, aber wiederum ebensoviel dem Resultate der späteren Rechnung hinzuzuaddiren. 100 Th. des bei 100° getrockneten Herapathitniederschlages entspricht 58,22 Th. wasserfreien Chinins. Für das Gelingen des Versuches ist es unumgänglich, dass der Niederschlag die erwähnten grünschillernden Krystalle zeige. Nur unter dieser Bedingung besitzt er die eben angegebene Löslichkeit in Alkohol. Amorpher Herapathit, desgl. einige der von Jörgensen dargestellten jodreicheren Chininverbindungen sind bei Weitem leichter löslich. Leider ist bei Verarbeitung des aus Chinarinden abgeschiedenen Alkaloidgemisches selbst in 3—4 Tagen nicht immer die Krystallinität zu erreichen. Bleibt sie aus, so wird man bei Berechnung der Resultate statt der oben angegebenen Correctur, welche die Löslichkeit des Herapathites zu 1 : 600 angenommen hat, einer anderen Correctur bedürfen, bei welcher man die Löslichkeit nach Hilbig zu 1 : 465 ansetzt. Besser ist es wohl zunächst durch Aether Chinin von der Hauptmenge des Cinchonidins zu trennen, dann erst den Herapathit kalt zu fällen und sogleich abzufiltriren[1]).

III. Nachdem das so gefundene Chinin auf Tartrat übergerechnet und dieses vom Resultate der oben erwähnten Chinin-Cinchonidinfällung abgezogen, dadurch das Gewicht des Cinchonidintartrates ermittelt worden, berechnet man das Cinchonidin aus letzterem auf Grundlage der schon oben angegebenen Verhältnisszahlen.

IV. Filtrat und Waschwasser vom oben erwähnten Tartratniederschlage werden zur Fällung des Conchinins mit Jodnatrium versetzt (auf je 1 g Alkaloidgemenge ca. 0,5 g NaJ), das Gemisch auf 20 CC. verdunstet, dann abgekühlt und stark mit dem Glasstabe umgerührt. Nach 24 stündiger Ruhe wird das ausgeschiedene jodwasserstoffsaure Conchinin etc. auf einem kleinen tarirten Filter abfiltrirt, der Rückstand im Becherglase mit 10 CC. Alkohol von

[1]) Vergl. Christenson in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1881.

95 % Tr. zusammengerieben und Alles auf dasselbe Filter gebracht, nochmals mit ebensoviel Alkohol behandelt, der auf dem Filter bleibende Niederschlag auch nochmals mit 20 CC. Wasser[1]) ausgewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen. 100 Th. des Conchininsalzes entsprechen 71,68 Th. wasserfreiem Conchinin. Der hiernach berechneten Menge des Alkaloides sind aber pro CC. Flüssigkeit und Waschflüssigkeit (60 CC.) 0,002481 g Conchinin als Correctur hinzuzurechnen.

V. Das Filtrat vom jodwasserstoffsauren Conchinin nebst Waschflüssigkeiten werden solange mit Salzsäure versetzt, bis Alles klar geworden, darauf wird ein grösserer Ueberschuss von Natriumcarbonat hinzugegeben (2—3 g) und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird auf das feinste gepulvert in ein trockenes Fläschchen gebracht, mehrmals mit je 10—20 CC. wasser- und alkoholfreien Aethers ausgezogen, bis der letzte Auszug farblos blieb. Alle klar abgegossenen Aetherlösungen werden filtrirt und verdunstet. Der Rückstand derselben ist, nachdem das bei der Tartratfällung in Lösung gebliebene Chinin abgezogen worden, als amorphe Base in Rechnung zu bringen.

VI. Der in Aether unlösliche Antheil wird durch Erwärmen von anhängendem Aether befreit, mit Wasser behandelt, damit sich die Soda etc. löse; das abfiltrirte, abgewaschene und bei 110° getrocknete Cinchonin wird gewogen. Ein kleiner Rest des Cinchonins, welcher sich auf dem Filter, durch welches die erstererwähnte Aetherlösung filtrirt worden, befindet, desgleichen das, was an den Wandungen der Kochflasche hängen blieb, wird in verd. Salzsäure gelöst, mit der früher abfiltrirten wässrigen Sodalösung gemengt und die Mischung mit Chloroform ausgeschüttelt. Die dadurch noch gefundene Alkaloidmenge ist dem erstgewogenen Cinchonin zuzurechnen; um ganz richtige Resultate zu haben, muss man aber schliesslich von dieser Summe noch das in Lösung gebliebene Cinchonidin und Conchinin subtrahiren.

Für die Bestimmung des Conchinins, Cinchonins und der amorphen Base giebt Hilbig noch ein zweites Verfahren.

VII. Filtrat und Waschwasser vom Tartratniederschlage werden auf 20 CC. eingemengt, dann auf je 1 g Alkaloidgemenge 0,5 g Jodnatrium in 5 CC. Wasser und 15 CC. Weingeist von 90 % zugefügt und 24 Stunden kalt gestellt. Das jodwasserstoffsaure Conchinin wird dann auf tarirtem Filter abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. (Für Filtrat und Waschwasser wird hier keine Correctur vorgenommen.)

---

[1]) Die Behandlung mit Alkohol hat den Zweck, das z. Th. ausgeschiedene jodwasserstoffsaure Cinchonin und die amorphe Base wieder in Lösung zu bringen. Es ist wesentlich, dass diese Mengenverhältnisse zwischen wässriger Flüssigkeit, Waschalkohol und Waschwasser eingehalten werden.

VIII. Mit dem Filtrate wird wie in V. verfahren, aber nach Zusatz der Soda der entstehende Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Chloroform ausgeschüttelt, das so gewonnene Alkaloid mit dem noch feuchten Niederschlage in ein Becherglas gebracht und mit Weingeist von 40% Tr. macerirt, um die amorphe Base zu lösen. Am besten wird unter Abkühlung mit dem Weingeist agitirt und die Extraction so oft wiederholt, als der Weingeist noch gefärbt abläuft. Zu dem Gewichte des wieder abfiltrirten Cinchonins wird pro CC. Weingeist 0,000202 g hinzugerechnet.

IX. Die Weingeistlösungen werden endlich verdunstet und die Rückstände bei 110° getrocknet. Vom Gewichte derselben ist das als Correctur verrechnete Chinin, Cinchonidin und Cinchonin abzuziehen, der Rest als amorphe Base anzusehen.

Ist in einer Chinarinde so wenig Chinin und Cinchonidin, dass durch Seignettesalz nur an den mit dem Glasstabe geriebenen Stellen des Becherglases einzelne Krystalle abgeschieden werden, deren Wägung unthunlich, so kann man wenigstens annehmen, dass die Flüssigkeit die Alkaloide in den als Correctur angegebenen Mengen enthält. Dass wirklich Chinin vorhanden, lehrt die in § 171 angegebene Chlorammoniakreaction, tritt sie ein, so kann natürlich das Vorhandensein von Cinchonidin nur vermuthet werden, bleibt sie aus, so kann man Cinchonidin aus der für dieses angegebenen Correctur berechnen.

Aehnlich ist es, wenn beim Versuche, Conchinin zu fällen, eine solche spurweise Abscheidung erfolgt.

§ 185. Man hat auch für die Zwecke der Chinarindenuntersuchung das ungleiche Verhalten der erwähnten Alkaloide gegen polarisirtes Licht zu verwenden gesucht[1]), scheint aber doch auf diesem Wege bisher die erforderliche Genauigkeit nicht völlig erreicht zu haben. So lange man mit Gemischen der reinen Alkaloide arbeitet, sind allerdings die Resultate recht befriedigend; sobald man aber an die optische Untersuchung der aus Rinden abgeschiedenen Alkaloidgemenge geht, werden die Fehler grösser, weil schon kleine Quantitäten beigemengter Verunreinigungen bedeutenden Einfluss auf die Lichtreaction ausüben können.

Am ersten liesse sich das von Oudemans empfohlene Verfahren nach der Bestimmung von Chinin und Cinchonidin verwerthen. Nachdem man beide als Tartrate gefällt, wird der Niederschlag wieder in Salzsäure aufgenommen (auf 0,4 g Niederschlag etwa 3 CC. Normalsalzsäure und Wasser, bis 20 CC. Lösung vorliegen). Da Chinin in solcher Lösung für $[a]_D$ eine Drehung von — 215,8°,

---

[1]) Vergl. die in § 172 citirten Arbeiten von Oudemans, desgl. Hesse (ibid.) u. Hilbig. Ueber Anwendung der Fluorescenz siehe Kerner in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 135 (1870).

Cinchonidin — 131,3° beobachten liess, so würde das Resultat der Polarisation nach Formel

$$215,8\,x + 131,3\,(100 - x) = 100\,(a)^m,$$

in welcher x Procente des Chinintartrates und $(a)^m$ das spec. Drehungsvermögen des Gemisches angiebt, berechnet werden können.

§ 186. Von seltener vorkommenden China-Alkaloiden will ich hier noch erwähnen:

Aricin[1]) giebt ein Sulfat, welches beim Uebergiessen mit Chloroform gallertartig aufquillt.

Cusconin[2]). Das neutrale Sulfat gelatinirt in Wasserlösung und löst sich in mehr Schwefelsäure nicht auf, auch das Acetat ist gelatinös.

Chinamin[3]). Dieses namentlich in der Cinchona succirubra vorkommende Alkaloid bleibt bei den Rindenanalysen in der Regel bei der „amorphen Base", von der man nach dem Lösen in verd. Essigsäure in folgender Art trennt. Man versetzt mit verd. Lösung von Rhodankalium, bis die Flüssigkeit nur noch blassgelb gefärbt ist, filtrirt nach vollständiger Klärung, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt nach dem Verdunsten des Aethers den Rückstand aus Alkohol um. Chinamin ist in 32 Th. Aether löslich, auch in siedendem Petroläther löst es sich. Der Goldchloridniederschlag zersetzt sich schnell unter Rothfärbung.

Paricin siehe § 181, Paytin §§ 183 und 189. Letzteres färbt sich nach Hesse mit Goldchlorid purpurroth, mit Chlorkalk roth, dann blau.

Ueber andere Alkaloide der Cinchonen siehe Hesse in der soeben citirten Abhandlung[4]).

§ 187. Zur Bestimmung der wichtigeren Opiumalkaloide liegen eine grössere Anzahl von Methoden vor, über welche ich mich bereits eingehender in meiner „chemischen Werthbestimmung" ausgesprochen habe. Ich beschränke mich darauf, hier die Modification des Guibourt-Schacht'schen Verfahrens kurz zu recapituliren, welche ich dort empfohlen habe und daran einige Bemerkungen über die seit Erscheinen letzterer Schrift veröffentlichten Methoden der Opiumuntersuchung zu knüpfen.

I. 5—10 g Opiumpulver werden mit destillirtem Wasser zu sehr dünnem Brei angerührt und 24 Stunden mit demselben

---

[1]) Vergl. Hesse in den Annal d. Chem. u. Pharm. B. 181 p. 58 (1876).

[2]) Siehe denselben in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 9 p. 742 (1876).

[3]) Vergl. Hesse ib. Jg. 10 p. 2152 (1877) u. in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 199 p. 333 (1880), de Vry in der Nieuw Tijdschr. voor de Pharm. in Nederl. Jg. 1877 p. 69, desgl. Oudemans in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 197 p. 135 (1879).

[4]) Vergl. ferner Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 11 p. 1983 (1878) u. Annal. d Chem. u. Pharm. B. 205 p. 194 u. p. 211 (1880).

macerirt, dann filtrirt. Mit dem unlöslichen Rückstande wird in gleicher Weise nochmals verfahren und endlich auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, bis dieses farblos abläuft. Der getrocknete Rückstand darf nicht über 40 % vom Opium betragen. Das noch in ihm vorhandene Narcotin kann nach VI ermittelt werden.

II. Die wässrigen Auszüge und die Waschwasser werden im Wasserbade eingedampft bis ihr Gewicht das 5fache des angewandten Opiums ausmacht, dann abgekühlt, wenn nöthig, nochmals filtrirt und mit Ammoniak im möglichst geringen[1]) Ueberschuss versetzt. Man rührt stark um und lässt unter häufiger Wiederholung des Umrührens an der Luft stehen, bis der Ueberschuss des Ammoniaks abgedunstet ist (nicht länger), filtrirt dann das ausgeschiedene Gemenge von Morphin, Narcotin und Calciummeconat ab, welches bei gutem Opium mindestens 14 % vom Gewichte desselben ausmachen soll. Das Filtrat und Waschwasser werden nach V. weiter untersucht.

III. Der eben erwähnte Niederschlag wird vom Filter abgekratzt, auf das Feinste gepulvert und in einer trockenen Kochflasche mit alkohol- und wasserfreiem Aether macerirt, so lange dieser Narcotin aufnimmt. Man filtrirt durch dasselbe Filter wie früher. Der nach Verdunstung dieser Aetherauszüge bleibende Rückstand wird bei 110° getrocknet, gewogen und als Antheil des Narkotins, welchen das Opium in wasserlöslichem Zustande enthielt, in Rechnung gebracht. Anstatt zu wägen kann man auch das Narcotin in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und nach § 64 mit Kaliumquecksilberjodid titriren.

IV. Das in Aether unlösliche Morphin trennt man vom beigemengten Calciummeconat, nachdem der anhängende Aether verdunstet worden, durch Extraction mit siedendem Weingeist von 0,81 spec. Gew., in welchem das Morphin löslich ist. Auch hier wird durch das schon früher gebrauchte Filter filtrirt. Das Gewicht des Morphins erfährt man entweder, indem man den nach Verdunstung der Weingeistlösung bleibenden Rückstand nochmals in säurehaltigem Wasser aufnimmt, nochmals durch Ammoniak fällt und wägt, oder indem man ihn wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser löst und nach § 64 titrirt. Gutes Opium hat mindestens 8 % Morphin.

V. Hat man eine wiederholte Fällung des Opiums zum Zweck der gewichtsanalytischen Bestimmung vorgenommen, so kann man die abfiltrirte Flüssigkeit mit den in II. bezeichneten Filtraten mengen und nach Zusatz von etwas Ammoniak mit Amylakohol

[1]) Siehe hierüber auch Cleaver im Amerik. Journ. of Pharm. Vol. 48 p. 359 (1876) und meine Bemerkungen im „Jahresberichte für Pharmacie" Jg. 1876 p. 175. Cleaver, der das Morphin auch nach einer Modification des Mohr'schen Verfahrens bestimmt, räth zunächst dem Opium durch Schwefelkohlenstoff fremde störende Beimengungen zu entziehen.

ausschütteln. Letzteres nimmt die gelöst gebliebenen Reste des Morphins, die namentlich bei der ersten Ammoniakfällung (II) oft grosse Fehler bedingen, auf. Der Rückstand, welcher nach Verdunstung der Amylalkoholauszüge bleibt, wird wieder in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, aufs Neue durch möglichst geringen Ueberschuss von Ammoniak gefällt, abfiltrirt, gewogen und dem Morphin zugerechnet. Will man auch die kleine Menge Morphin, welche hier ungefällt bleibt, berücksichtigen, so kann man für jeden CC. der bei der Fällung vorhandenen Flüssigkeit 0,001 g ansetzen.

VI. Die in I. erwähnten Opiumrückstände enthalten, falls die Drogue gut war, kein Morphin, wohl aber noch Narcotin. Um dieses zu finden, extrahirt man mit schwefelsäurehaltigem Wasser, fällt das Filtrat mit Ammoniak, filtrirt und wäscht den Niederschlag, löst ihn wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser und titrirt mit Kaliumquecksilberjodid (§ 64).

§ 188. Statt der Extractionen des Opiums mit Wasser hat man in früherer Zeit auch wohl solche mit verd. Weingeist empfohlen. Neuerdings hat Procter[1]) wiederum in Vorschlag gebracht, das Opium (13 g) in einem warmen Mörser mit Wasser (15,5 g) zu einem Brei zu zerreiben, nach und nach Methylalkohol (46 g) zuzusetzen und durch Deplaciren mit Methylalkohol zu erschöpfen. Der Auszug soll zur Syrupconsistenz verdunstet, sein Rückstand mit Wasser (63 g) gemengt, filtrirt, das Filtrat wieder (auf 6 CC.) verdunstet, mit gleichem Volum Methylalkohol und geringem Ueberschuss von Ammoniak gemengt, nach 12—18 Stunden filtrirt und mit einer Mischung von gleichem Volum Wasser und Holzgeist, endlich mit reinem Wasser ausgewaschen werden (ca. 31 g). Zur Beseitigung des Narcotins wendet Procter Benzin an.

Später hat Procter dieses Verfahren derart modificirt, dass er bei Extraction des Opiums den Holzgeist wieder durch Weingeist ersetzte.

Prollius empfiehlt zu (annähernder) Bestimmung des Morphins das Opium mit 10 Th. 34procentigen Weingeistes auszuziehen, den Auszug mit 5 Th. Aether und 0,2 Th. Aetzammonflüssigkeit zu mischen, 12—24 Stunden stehen zu lassen, damit sich an der Grenze von Aether und Weingeist das Morphin abscheide. Letzteres wird später gesammelt und gewogen; Narcotin soll hierbei im Aether gelöst bleiben.

Flückiger lässt[2]) 8 g Opiumpulver mit 80 g Wasser 12 Stunden unter Umschütteln extrahiren und den Auszug auf einem 125 mm

---

[1]) Pharm. Journ. and. Trans. Vol. 7 p. 244 (1876) u. Vol. 8 p. 211 (1877).

[2]) Pharm. Ztg. Jg. 1879 No. 57 und 59. Siehe dazu auch van der Burg im Pharm. Weekbl. Jg. 1879 No. 26 und Mylius im Arch. f. Pharm. B. 12 p. 310 (1879). Siehe auch Prescott u. Geisler in New Remedies Vol. 9 p. 356.

weitem Filter filtriren. Vom Filtrate werden 42,5 g mit 12 g Alkohol von 0,812 spec. Gew. 10 g Aether und 1,5 g Aetzammoniakflüssigkeit in einer tarirten Flasche gut gemengt, dann 1—2 Tage bei Seite gestellt. Die dann abgeschiedenen Morphinkrystalle werden auf doppeltem Filter von 4 Zoll Durchmesser gesammelt, Flasche und Filterrückstand werden mit einer Mischung von 6 g Alkohol, 5 g Aether und zuletzt mit 10 g Aether abgespült. Endlich werden die Morphinkrystalle im Filter leicht abgepresst, in die erstgebrauchte Flasche zurückgeschüttet, getrocknet und gewogen. Der gefundenen Morphinmenge rechnet Mylius 0,088 g hinzu (Flückiger 0,1 g) für die in den Fällungs- und Auswaschflüssigkeiten gelöst bleibenden Antheile des Alkaloides.

Ueber die Rotation der Opiumalkaloide vergl. Hesse[1]).

§ 189. In Bezug auf die wichtigeren Alkaloide habe ich hier nur diejenigen Eigenschaften berücksichtigt, welche für den uns vorliegenden Zweck Beachtung verdienen, da sie in allen besseren Lehr- und Handbüchern der Chemie zur Genüge beschrieben wurden, so kann ich diejenigen, welche sie eingehender studiren wollen, auf diese verweisen. In Bezug auf einige weniger bekannte Alkaloide, die bisher nicht von mir erwähnt wurden und die in Lehr- und Handbüchern nicht oder nur kurz behandelt werden, will ich für den Fall, dass sie bei Pflanzenanalysen zum Vergleich herbeigezogen werden sollen, noch einige Bemerkungen oder literarische Nachweise anschliessen.

Ueber Ergotinin und Pikrosclerotin vergl. Tanret[2]) und Blumberg[3]). Ersteres wird in Wasserlösung durch 2 Vol. Schwefelsäure roth und dann blauviolett, letzteres violett. Mit dem gl. Vol. Frohde's Reagens färben sich beide violett und später blau. Beide Alkaloide lassen sich durch Aether ausschütteln. Letzteres, welches harzig und sehr schwerlöslich in Wasser ist, stellt möglicherweise ein Zersetzungsproduct des ersteren dar.

Ueber das in Wasser leichtlösliche Curarin vergl. Preyer[4]) und Sachs[5]). Curarin lässt sich nicht durch Aether etc. ausschütteln. Ueber seine Reactionen siehe in § 171. Aus dem feinvertheilten Rückstande seiner Wasserlösungen kann Curarin in geringer

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm B. 176 p. 189 (1875). Siehe auch Yvon im Journ. de Pharm. et de Chim T. 29 p. 372 u. p. 445 (1879). Ueber seltnere Opiumalkaloide schrieb ersterer Verf. ib. B. 153 p. 47 (1870).

[2]) Repert. de Pharm. N. Ser. T. 3 p. 308 (1875), T. 5 p. 226 (1877).

[3]) „Ein Beitrag z. Kenntniss der Mutterkornalkaloide". Diss. Dorpat. 1878. ibid. über Ecbolin und Ergotin.

[4]) Zeitschr. f. Chem. B. 6 p. 382 u. Compt. rend. T. 50 p. 1828 (1865). Siehe auch Koch „Versuche über die Nachweisbarkeit des Curarins in thierisch. Flüssigk. u. Geweben". Diss. Dorpat 1870 u. meine „Beitr. z. gerichtl. Chem." St. Petersburg 1871 p. 170.

[5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 191 p. 254 (1878). Siehe auch meine Bemerkungen in demselben Jahrg. des Jahresber. f. Pharm.

Menge durch Chloroform aufgenommen werden, so dass man seine Reactionen, auch physiologische Versuche, damit ausführen kann. (Vergl. auch §§ 64, 68 und 182).

Ueber Erythrophloein siehe Gallois und Hardy[1]). Das Alkaloid ist in Wasser löslich, lässt sich durch Essigäther ausschütteln und wird durch Schwefelsäure und Kaliumhypermanganat violett.

Lobeliin siehe Lewis und Richardson[2]). Vergl. auch § 56.

Conessin oder Wrightin siehe Haines und Stenhouse[3]). Das Alkaloid ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff sehr schwerlöslich.

Harmalin und Harmin vergl. Fritsche[4]). Ersteres bildet mit Säuren gelbe, letzteres farblose Salze. Beide Alkaloide sind ziemlich schwerlöslich in Alkohol. Ebenso

Surinamin, vergl. Hüttenschmid und Winkler[5]).

Aribin siehe Rieth[6]). Das Alkaloid ist schwerlöslich in Aether, desgl.

Atherospermin, vergl. Zeyer[7]), und

Rhoeadin, vergl. Hesse[8]). Das Alkaloid ist farblos, wird aber durch verdünnte Säuren in das intensiv rothe Rhoeagenin umgewandelt.

Violin, vergl. Boullay[9]). Ueber Bebeerin siehe Maclagan[10]). (Vergl. auch § 181.) Ueber Belladonnin siehe Hübschmann[11]) und

Ueber Cocain und Hygrin vergl. Niemann, Wöhler und Lossen[12]). Ersteres wird durch conc. Salzsäure zu Benzoësäure und dem alkaloidischen Ecgonin zerlegt.

Chlorogenin und Porphyrin siehe Hesse[13]). Chlorogenin fluorescirt in saurer Lösung stark in Blau.

---

[1]) Union pharm. Vol. 17 p. 202 (1876) u. Vol. 19 p. 359 (1878).

[2]) Amerik. Journ. f. Pharm. Jg. 1872 p. 293. Pharm. Journ. and Trans. Vol. 8 p. 561 (1878). Siehe auch meine Beitr. z. ger. Chem. p. 18.

[3]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1865 p. 172 u. p. 174.

[4]) Chem. Ctrbl. Jg. 1847 p. 449 u. p. 769, Jg. 1848 p. 49 u. p. 561, Jg. 1849 p. 833, Jg. 1853 p. 937, Jg. 1854 p. 2 u. p. 340. Siehe auch Goebel in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 38 p. 363 (1841).

[5]) Kraut „Handb. der org. Chem." B. 4 p. 1736.

[6]) Chem. Ctrbl. Jg. 1861 p. 903.

[7]) Vierteljahrsch. f. prakt. Pharm. B. 10 p. 513 (1861).

[8]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. 4 p. 50, B. 140 p. 145 (1866) B. 149 p. 35 (1869).

[9]) Repert. f. Pharm. B. 31 p. 37.

[10]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 48 p. 106 u. B. 55 p. 105 (1843—45).

[11]) Vierteljschr. f. prakt. Pharm. B. 8 p. 126 (1859).

[12]) Vierteljschr. f. prakt. Pharm. B. 9 p. 489 (1860) u. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 121 p. 372 (1862).

[13]) ib. Suppl. 4 p. 40. Ein Gemenge dieser beiden Alkaloide dürfte in Müllers Alstonin aus Alstonia constricta vorliegen (Hesse).

Corydalin vergl. Wackenroder, Müller und Leube, Boedecker und Wicke[1]). Das Alkaloid löst sich in conc. Schwefelsäure dunkelroth.

Cytisin, vergl. Husemann und Marmé[2]).

Ditamin (Echitamin) siehe Gorup-Besanez und Hesse[3]), über Ditain Harnack[4]). Letzteres Alkaloid gehört ebenso wie Solanin zu den glycosidischen. Es färbt sich mit conc. Schwefelsäure fleischroth, während Ditamin prachtvoll purpurroth damit wird.

Geissospermin und Aspidospermin vergl. Fraude[5]). Das letztere Alkaloid färbt beim Erwärmen mit überschüssigem Platinchlorid die Flüssigkeit tief violett. Mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Kaliumchlorat oder Ueberchlorsäure von 1,13 spec. Gew. erhitzt, wird es tief roth, mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd wird es braun und dann kirschroth. Sollte es nicht ganz rein sein, so tritt unter den letzterwähnten Umständen Violettfärbung ein. Aspidospermin löst sich bei 14° in 6000 Th. Wasser, 48 Th. Alkohol von 98% und 106 Th. Aether.

---

[1]) Arch. f. Pharm. B. 49 p. 153 (1847), Vierteljschr. f. prakt. Pharm. B. 8 p. 536 (1859) u. B. 9 p. 524 (1860), Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 137 p. 274 (1866).

[2]) Chem. Ctrbl. Jg. 1865 p. 781 u. N. Jahrb. f. Pharm. B. 31 p. 193 (1869).

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 176 p. 88 u. p. 326 B. 178 p. 49 (1875) u. Ber. d. d. Chem. Ges. Jg. 13 p. 1841 (1880).

[4]) Arch. f. exper. Pharmacol. u. Pathol. B. 7 p. 128 (1877), Ber. d. d. chem. Ges. B. p. 2004 (1878), B. 13 p. 1645 (1880). Sehr nahe scheint dem Ditamin das Alstonin Scharlées (Alstonamin Hesse's) aus Alstonia spectabilis zu sein, welches aber leicht krystallisirt.

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 11 p. 2189 (1878), Jg. 12 p. 1558 u. p. 1560 (1879), ferner auch meine Bemerkung im Jahresber. f. Pharm. Jg. 1878 p. 120 u. Hesse ibid. Jg. 1877 p. 115. Mit dem Namen Geissospermin sind, wie es scheint, zwei verschiedene Alkaloide bezeichnet worden. Von letzteren sind die Eigenschaften des von Hesse entdeckten allerdings denen des Aspidospermins sehr ähnlich (Rothfärbung mit Salpetersäure etc.). Von dem Geissospermin Hesse's will ich noch bemerken, dass es mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat prachtvoll roth, mit Schwefelsäure und Eisenoxydsalz blau, mit Fröhde's Reagens intensiv blau wird und dass es in Goldchloridlösung tiefrothe Färbung hervorruft. Es kann durch Benzin und Chloroform ausgeschüttelt werden. Ein dasselbe begleitendes Alkaloid, welches in Aether leichtlöslich ist, färbt sich mit Schwefelsäure violettroth. Von der Identität des Aspidospermins und Paytins ist gesprochen worden (vergl § 186), dieselbe wird aber von Hesse bestritten. Neuerdings hat Hesse in der Quebracho ein zweites Alkaloid Quebrachin entdeckt, welches mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd schön blau wird (Ber. d. d. chem. Ges. B. 13 p. 2308). Ich beobachtete bei der Untersuchung der Quebrachorinde, dass schon durch Chloroform aus sauren Auszügen (§ 55) etwas Alkaloid mit den Reactionen des Aspidospermins isolirt wurde. Aus ammoniakalisch gemachten Auszügen entzog Petroläther und Benzin ein Gemenge, welches gegen Schwefel- Chlorsäure wie Aspidospermin reagirte, aber durch Fröhde's Reagens prachtvoll violett gefärbt wurde und welches sich gegen Schwefelsäure und Kaliumbichromat wie Strychnin verhielt. Vergl. endlich auch Arata in den Actas de la Acad. nac. in Buenos-Aïres 1881.

Dulcamarin siehe Wittstein[1]), Alkaloid der Eschholtzia siehe Walz[2]), Glaucin siehe Probst[3]), Fumarin siehe Pommier, Hannon und Preuss[4]), Gelsemin siehe Robbins[5]). (Vergl. auch §§ 55 und 171.) Hydrastin siehe Perrins[6]), Jurubebin siehe Greene[7]), Loturin siehe § 168, Menispermin und Paramenispermin vergl. Szteyner[8]), Oleandrin vergl. Leukowsky[9]), Oxyacanthin vergl. Polex[10]), Pelletierin (Punicin) siehe Tanret[11]).

Pereïrin siehe Goos[12]). Das Alkaloid ist in Salpetersäure mit Purpurfarbe löslich.

Sparteïn siehe Mills[13]) (vergl. § 55). Taxin siehe Marmé[14]) (vergl. auch §§ 55 und 171).

§ 190. Ich lasse hier ferner die Besprechung einiger einfacher constituirter amidischer Substanzen folgen, welche in einzelnen Pflanzen angetroffen werden.

Amanitin, dasselbe unterscheidet sich vom Muscarin durch die in § 183 angegebene Eigenthümlichkeit des Goldsalzes und dadurch, dass es sich bei Thierversuchen als unwirksam erweist[15]). Es ist isomer, aber nicht identisch mit dem Cholin (Neurin, Sinkalin). Durch Einwirkung von Salpetersäure wird es in Muscarin umgewandelt, während

Cholin unter gleichen Umständen Betaïn (= Butylalanin und Oxyneurin) liefert. Muscarin unterscheidet sich vom Betaïn durch seine stärkere Alkalescenz[16]). Cholin und Amanitin sind

---

[1]) Pharm. Vierteljschr. Jg. 1 p. 371 u. p. 495 (1850). Vergl. auch § 167.

[2]) N. Jahrb. f. Pharm. B. 8 p. 223 (1857). Vergl. auch meine „Ermittel. d. Gifte".

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 29 p. 120 u. B. 31 p. 250 (1838).

[4]) N. Repert. f. Pharm. B. 2 p. 469 (1853) u. Vierteljschr. f. prakt. Pharm. B. 3 p. 68 (1852), Zeitschr. f. Chem. B. 2 p. 414 (1866).

[5]) Jahresb. f. Pharm. Jg. 1876 p. 152. Die sog. Gelseminsäure wurde von Robbins als identisch mit Aesculin erkannt.

[6]) Pharm. Journ. and Trans. Vol. 3 p. 546 (1862). Siehe auch Mahla im Journ. f. prakt. Chem. B. 91 p. 248, Prescott, Americ. Journ. of Pharm. Vol. 47 p. 481 (1875) u. Hale ib. p. 247.

[7]) Americ. Journ. of Pharm. Vol. 49 p. 506 (1877).

[8]) Jahresb. f. Pharm. Jg. 1878 p. 141.

[9]) Jahrb. f. Pharm. B. 46 p. 397.

[10]) Arch. f. Pharm. B. 6 p. 271 (1824).

[11]) Journ. de Pharm. et de Chim. T. 28 p. 168 (1878).

[12]) Chem. Ctrbl. Jg. 1839 p. 610. Vergl. auch Peretti im Journ. de Chim. méd. T. 26 p. 162.

[13]) Annal. der Chem. u. Pharm. B. 125 p. 71 (1862).

[14]) Jahresb. f. Pharm Jg. 1876 p. 93. Vergl. auch ib. Jg. 1878 p. 636.

[15]) Vergl. Schmiedeberg in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 4 p. 693 (1871) u. Harnack a. a. O.

[16]) Ueber Betaïn siehe Scheibler in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 2 p. 292 u. p. 296 (1869), über die Identität desselben mit Oxyneurin ib. B. 3 p. 155, mit dem Lycin siehe Huseman in der Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1875. Vergl. auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. B. 2 p. 383 u. B. 3 p. 245 (1864).

gleichfalls von bedeutender Alkalescenz. Das Platindoppelchlorid des Cholins ist durch Weingeist aus Wasserlösung fällbar (31,75—33,27 % Pt.), das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichtlöslich (44,25—44,9 % Au). Beim Betaïn sind die Platin- und Golddoppelchoride in Wasser und namentlich in Alkohol leicht, schwerer in Aether löslich.

§ 191. Asparagin bedarf 40 Th. kalten und 4 Th. warmen Wassers und ist in abs. Alkohol und Aether unlöslich. Es krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen; durch Kochen mit Salzsäure wird es zu Asparaginsäure und Ammoniak zerlegt und darauf basirt Sachsse[1]) folgende Methode der quantitativen Bestimmung. Es werden ca. 10 g des gepulverten Pflanzentheiles mit 200 CC. einer Mischung aus gleichen Raumth. Wasser und Alkohol $^1/_4$ Stunde unter Rückflusskühlung gekocht, noch heiss mit 5 CC kaltgesättigter alkoholischer Quecksilberchloridlösung, welche mit ebensoviel Wasser verdünnt worden, gemengt und filtrirt. Das Filter wird mit heissem 50 proc. Weingeist, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser verdunstet. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser (nicht über 50 CC.), fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht das Schwefelquecksilber mit heissem Wasser aus, so dass Filtrat und Waschwasser 110—120 CC. betragen. Diese Flüssigkeit wird unter Zusatz von 10 CC. Salzsäure eine Stunde unter Rückflusskühlung gekocht, wobei Asparagin zu Ammoniak und Asparaginsäure zerfällt, dann in ammoniakfreier Atmosphäre abgekühlt mit reiner Kalilauge schwach alkalisch gemacht. Das entstandene Ammoniak wird endlich auf gasvolumetrischem Wege nach Knop mit Bromkali bestimmt, wobei 14 Gewth. Stickstoff 132 Gewth. wasserfr. Asparagins entsprechen. Ueber Asparagin siehe auch §§ 97 und 210.

Zur mikroskropischen Nachweisung des Asparagins benutzt man dessen Unlöslichkeit in abs. Alkohol. Frische Schnitte aus Pflanzen werden, wenn sie asparaginhaltig sind, beim Einlegen in abs. Alkohol in der Regel krystallinische Abscheidungen erkennen lassen, welche nach dem Trocknen in kaltgesättigter wässriger Asparaginlösung unlöslich sind und bei 100° zu einem homogenen, in Wasser leichtlöslichen Tropfen sich umwandeln. Borodin empfiehlt, falls auf Zusatz von Alkohol die Krystalle nicht gleich auftreten, das mit dem Deckglas bedeckte Object einige Stunden liegen zu lassen, bis der Weingeist wieder abdunstete und dann die Krystalle aufzusuchen.

Glutamin haben Schulze und Ulrich im Rübensafte nachgewiesen, indem sie diesen mit Bleiessig im geringen Ueberschuss ausfällten, wobei das Amid in Lösung bleibt. Das Filtrat wurde 2 Stunden unter Zusatz von Salzsäure gekocht (25 CC. pro Lit.),

[1]) Journ. f. prakt. Chem. B. 6 p. 118 (1873).

wodurch Glutamin ebenso wie Asparagin zu Ammoniak und zugehörige Aminsäure (Glutaminsäure) zerlegt wird. Der grössere Theil der Salzsäure wurde nun durch conc. Bleizuckerlösung gefällt, dann wurde das Filtrat vom Chlorblei solange mit überschüssigem Bleiessig versetzt, bis der anfänglich gefällte Niederschlag sich bis auf die Reste des Chlorbleies wieder gelöst hatte. Auch dieses wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Alkohol gefällt, durch welchen das Bleisalz der Glutaminsäure niedergeschlagen wird. Letzteres wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt; nach dem Filtriren und der Beseitigung des Schwefelwasserstoffüberschusses wurde ein Rest vorhandener Salzsäure durch Silberoxyd, gelöstes Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt, eingedampft und die Glutaminsäure krysallisirt. Weitere Reinigung dieser erfolgte durch Ueberführung in das Kupfersalz und Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff. Eine Bestätigung dafür, dass Glutaminsäure vorhanden sei, wurde durch die Ueberführung in die zugehörige Oxysäure mittelst salpetriger Säure und durch Herstellung von Brenzweinsäure mittelst Jodwasserstoffs aus der Oxysäure geliefert.

Asparaginsäure befand sich in den letzten Antheilen der Krystallisation der rohen Glutaminsäure. (Vergl. Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 104 — 1878.)

Die quantitative Bestimmung des Glutamins kann ähnlich wie die des Asparagins bewerkstelligt werden.

Ueber quantitative Bestimmung des Asparagins, Leucins, Tyrosins etc. siehe auch § 241.

§ 192. Auch das Leucin hat man in einigen Pflanzen nachweisen können[1]). Dasselbe lässt sich durch Dialyse leicht von begleitenden Eiweisssubstanzen trennen, bei gleichzeitiger Anwesenheit mit Asparagin krystallisirt dieses zuerst aus und das Leucin ist in der Mutterlauge zu suchen. Durch die Sphärokrystallisationen, in denen es sich ausscheidet, sein Verhalten gegen Wasser (es löst sich in 27,7 Th. kaltem und leicht in warmem Wasser) und Alkohol (löslich in 1040 Th. kalten Weingeistes von 96 % und in 800 Th. siedenden von 98 %), sein Vermögen Kupferoxyd zu lösen und bei Einwirkung von salpetriger Säure Leucinsäure zu geben, ist das Leucin charakterisirt.

Auf die Identität des aus faulender Hefe erhaltenen „Chenopodins“ mit Leucin habe ich schon 1868 hingewiesen[2]), für das aus Chenopodium album abgeschiedene Chenopodin ist sie von Gorup-Besanez a. a. O. behauptet worden.

Neben dem Leucin ist neuerdings auch Tyrosin, namentlich

---

[1]) Vergl. z. B. von Gorup-Besanez in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 7 p. 146 u. p. 569 (1874).

[2]) Vergl. Bergmann „Das putride Gift“. Dorpat. Glaeser. Siehe ferner Reinsch im N. Jahrb. f. Pharm. B. 27 p. 123 (1867).

in keimenden Pflanzen nachgewiesen worden[1]). Es krystallisirt, nachdem man durch Eindampfen und Fällen mit Weingeist das Eiweiss entfernt, auch den Alkohol wieder abgedunstet hat, aus den zur Syrupconsistenz eingeengten Auszügen in warzenförmigen Krystallaggregaten, welche, aus ammoniakhaltigem Weingeist umkrystallisirt, in büschelförmig gruppirte Nadeln übergehen. Letztere geben beim Erwärmen mit Quecksilberoxydnitrat und wenig salpetriger Säure rosa Lösungen. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 50° (½ Stunde) und Sättigen mit Baryumcarbonat geben sie eine Masse, welche mit Eisenchlorid schön violett wird.

In den meisten, namentlich den beiden letzterwähnten Reactionen kommt endlich mit dem Tyrosin das Ratanhin überein, welches fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, schwerlöslich in siedendem Wasser ist, leicht von Ammoniakflüssigkeit aufgenommen wird. Zum Unterschied vom Tyrosin kann der Umstand benutzt werden, dass Ratanhin, in kaltem Wasser suspendirt und mit wenig Salpetersäure erwärmt, anfangs rosa, dann rubinroth, blau, endlich grün mit rother Fluorescenz sich löst[2]).

Pflanzenschleim.

§ 193. Für den Analytiker sind die sog. Gummisubstanzen und Pflanzenschleime incl. der als Pectinkörper bezeichneten Substanzen äusserst unbequem. Die Ursache hierfür ist in dem Umstande zu suchen, dass diese Körper in verschiedenen Modificationen vorkommen können, welche durch sehr ungleiche Löslichkeitsverhältnisse etc. von einander differiren. Wenn sich die Mehrzahl dieser Schleimsubstanzen durch eine gewisse Neigung, Verbindungen mit Kalk, Kali etc. einzugehen, auszeichnen, so dass man sie wohl den schwachen organischen Säuren zugerechnet hat (Arabinsäure etc.), so machen sie uns mitunter geradeswegs den Eindruck, als seien einzelne der an ihnen in Bezug auf Löslichkeit etc. beobachteten Verschiedenheiten direct von Quantität und Qualität der mit ihnen vorkommenden Basen abhängig[3]).

---

[1]) Vergl. Schulze u. Barbieri in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 10 p. 199 u. B. 11 p. 710.

[2]) Dass Ratanhin nicht in Ratanhiawurzeln vorkommt, sondern durch eine Verfälschung in einige Sorten käufl. Ratanhia-Extractes gebracht wird, ist bekannt. Vergl. auch Kreitmair im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1874 p. 136. Ginte hält das R. für identisch mit dem Angelin aus Ferreira spectabilis (Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 1869 p. 32).

[3]) Ein Fall, aus dem dies sehr klar hervorging, lag mir z. B. bei der Untersuchung der Paeoniasamen vor (Arch. f. Pharm. B. 14 p. 426 1879). Im Auszuge mit reinem Wasser fand sich wenig Arabinsäure. Als aber eine Portion der Samen, welche zuvor mit weinsäurehaltigem Alkohol extrahirt waren, später mit Wasser in Berührung kam, ging viel Arabinsäure in Lösung. Sie war durch Weinsäure aus einer in Wasser unlöslichen Verbindung freigemacht.

Aber auch noch andere nur begleitende Substanzen, wie Eiweiss, Gerbsäuren etc. können einen Einfluss auf ihr Verhalten gegen Lösungsmittel ausüben. Aus diesem Grunde, dann aber auch weil die Schleimsubstanzen meistens nur langsam diffundiren, können wir bei Anfertigung der wässrigen Pflanzenauszüge nach § 71 nicht immer dafür einstehen, dass aller als wasserlöslich vorhandene Schleim (Arabin etc.) wirklich in Solution gelangt ist. Würden wir hier an Stelle der Extraction in der Kälte eine solche mit Anwendung von Wärme treten lassen, so würde allerdings die Quantität des Schleimes grösser gefunden werden, aber es würden sich dafür auch neue Fehler einfinden, grösser und bedenklicher, wie die erstbezeichneten.

Als eine dieser Fehlerquellen kann ich die so häufig in Pflanzen vorkommenden Kohlehydrate bezeichnen, welche nah verwandt mit dem löslichen Pflanzenschleim, von ihm dadurch differiren, dass sie in kaltem Wasser nur aufquellen (Metarabinsäure etc.). Bei längerem Erwärmen mit Wasser werden sie allmälig von diesem gelöst. Auch die gelatinirenden Kohlehydrate, wie Lichenin und Algenschleim, Stärkemehl und andere Substanzen würden uns hier Fehler bereiten können.

§ 194. Aus diesem Grunde rathe ich doch auch hier bei der Extraction mit kaltem Wasser zu bleiben, zunächst in dem nach § 71 angefertigten Auszuge den Schleim, resp. das Eiweiss zu ermitteln, dann aber, nachdem man den ersten wässrigen Auszug zu dieser und den anderen Proben (Eiweiss, Säure etc.) benutzt hat, das Waschwasser, von welchem in § 71 die Rede war, bis auf Syrupconsistenz zu verdunsten und mit diesem Rückstande nochmals eine Bestimmung von Schleim und Eiweiss vorzunehmen. Bei der Art, wie wir für die Analyse unsere Auszüge machen, erhalten wir in der Regel nur einen Bruchtheil der letzteren; ein anderer Theil bleibt im Rückstande des Pflanzentheiles. Die Menge desselben ist leicht berechnet. Haben wir auf das Untersuchungsobject genau 100 CC. Wasser gebracht und dann 65 CC. der Flüssigkeit wieder abfiltrirt, so sind eben 100—65 = 35 CC. im Remanens und Filter zurückgehalten. Bei erneuerter Maceration und beim Auswaschen deplaciren wir diese 35 CC. und es müsste, falls bereits bei der ersten Extraction sich vollständig ein Gleichgewicht in Bezug auf Schleim etc. hergestellt hätte, die Menge dieser hier derjenigen der früheren Bestimmung entsprechen. Wäre bei dieser zweiten Bestimmung ein Plus von Schleim und Eiweiss beobachtet, so wären die hier zuletzt gefundenen Mengen bei Berechnung des Gesammtresultates der Analyse in Ansatz zu bringen.

§ 195. Zur Charakteristik des in Wasser löslichen Pflanzenschleimes, Arabins, der Arabinsäure oder Gummisäure gehört ausser der Fähigkeit, sich in kaltem Wasser zu lösen und durch Weingeist aus dieser Solution schleimig gefällt zu werden,

auch seine Neigung, beim Kochen mit verdünnten Säuren Glycose zu bilden. In Bezug auf letzteres ist aber zu bemerken, dass die Arabinsäuren etc. je nach der Abstammung insofern Differenzen zeigen, als einzelne mehr rechtsdrehende, andere mehr linksdrehende, einzelne leicht krystallisirende, andere schwierig oder nicht krystallisirende Glycosen, auch wohl zunächst Dextrin (Kirchner meint neben Zellstoff) liefern. Man kann in der That mittelst dieser Eigenschaften mitunter die Pflanzenschleime bestimmter Abstammung recht gut beschreiben. Für die Arabinsäure aus Runkelrüben hat z. B. Scheibler [1]) schon vor mehreren Jahren gezeigt, dass bei ihrer Inversion bedeutende Mengen der leichtkrystallisirenden rechtsdrehenden Arabinose (§ 205) gebildet werden, bei der die erwähnte Eigenschaft so auffällig ist, dass man im ersten Augenblick glaubte, Mannit vor sich zu haben. Neuerdings hat Kiliani die Identität der Arabinose mit der Lactose behauptet. Auch manche Sorten des arabischen Gummis verhalten sich ähnlich wie Arabinsäure, andere wieder, welche im Uebrigen nicht von gutem Klebgummi differiren, geben linksdrehende und nicht krystallisirende Glycosen. Neben diesen ist neuerdings auch eine „Gummicose", welche der Galactose (§ 205) verwandt zu sein scheint, durch Béchamp [2]) aufgefunden. Ich möchte glauben, dass man durch eingehenderes Studium dieser Verhältnisse zu einer Unterscheidung der verschiedenen in Wasser löslichen Formen des Pflanzenschleimes gelangen könnte [3]).

In ähnlicher Weise wird man auch durch das Studium der unter Einfluss von Salpetersäure entstehenden Oxydationsproducte, wobei namentlich darauf zu achten ist, ob und in welcher Menge dabei Schleimsäure auftritt, Momente für die Unterscheidung gewinnen können.

Auch das Verhalten der Wasserlösungen dieser Schleime gegen polarisirtes Licht bedarf noch weiteren Studiums. Das steht jedenfalls fest, dass es optisch inactive (vergl. § 146), stark und schwach linksdrehende, auch wohl rechtsdrehende Arabine etc. giebt [3]).

Durch Einwirkung von Salz- oder mässig verd. Schwefelsäure, desgl. durch Alkohol, welchem ca. 10 % Schwefelsäure zugesetzt

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges., Journ. f. pr. Chem. B. 103 p. 458 (1868) und B. 6 p. 612 (1873). Siehe auch Neubauer im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1854 p. 6 u. Graeger ib. Jg. 1872 p. 218.

[2]) Vergl. Béchamp im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 27 p. 51 (1878).

[3]) Im Allgemeinen kann man wohl sagen, dass der Pflanzenschleim (Arabin etc.) längere Zeit der Einwirkung verd. Säuren bedarf, um in Glycosen umgewandelt zu werden, wie Dextrin, Triticin etc. Inwieweit es möglich ist, durch quantitative Bestimmung der entstandenen Glycose ein Urtheil über die Menge vorhanden gewesenen Arabins etc. zu erlangen, das zu entscheiden bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

waren, geht die Arabinsäure in die in Wasser nur aufquellende Metarabinsäure (§ 226) über. Kochen mit sehr verdünnten nicht oxydirenden Säuren wandelt diese unter gleichzeitiger Bildung von etwas Zucker in Arabinsäure um. Letztere bildet sich ferner aus der Metarabinsäure, wenn man diese mit soviel Kalk- oder Barytwasser zusammenreibt, dass sie sich auflösen kann, sie wird dann zu einem Kalk- oder Barytsalz der Arabinsäure. Die Arabinsäure stimmt in den wesentlichen Eigenschaften mit der Metapectinsäure, sie nähert sich der Pectinsäure derart, dass man wohl vermuthen kann, letztere werde, völlig rein untersucht, mit ihr identisch sein. Ueberhaupt bin ich mit Reichardt [1]) u. A. der Ansicht, dass wir in den sogenannten Pectinkörpern nur die verschiedenen Formen des Pflanzenschleimes und deren nächste Verwandten vor uns haben.

Das Aufquellen dieser Schleim- und „Pectin-"Körper mit Wasser, ihre Unlöslichkeit in Alkohol, Aether etc. können wir für den mikrochemischen Nachweis verwenden. Ueber ihr Verhalten gegen Jodwasser bemerke ich hier nur, dass sie in der Regel mit diesem Reagens gelb werden (über die Jod blauenden Verwandten des Pflanzenschleimes vergl. § 244).

Durch Anilinviolett werden die Pflanzenschleime rothgefärbt.

§ 196. Ueber das Verhalten der Arabinsäure, desgl. verschiedener Sorten arabischen Gummis und seiner wichtigeren Surrogate gegen Reagentien (§ 73) hat Masing Mittheilungen veröffentlicht [2]). Aus denselben geht hervor, dass keine dieser Substanzen aus 10 procentigen Lösungen durch kaltgesättigte Solutionen von Kupferacetat oder durch Lösungen von neutr. Bleiacetat (1:10), und von Eisenchlorid (spec. Gew. 1,2) präcipitirt wird, wenn diese Reagentien bei einigen Gummiarten (Gummi Feroniae elephantum und Mangle) Trübungen oder Niederschläge geben, so dürften diese von fremden Beimengungen abhängig sein. Kieselsaures Kali (1 Th. dickflüssigen Wasserglases mit 20 Th. Wasser verdünnt) trübt oder fällt die Lösungen des arabischen Gummis und seiner meisten Surrogate, und die Niederschläge lösen sich ganz oder z. Th. in einem Ueberschuss des Reagens wieder auf. Arabinsäure giebt mit demselben keine oder nur sehr geringe Trübung. Keinen Niederschlag bewirkt das Kaliumsilicat in dem nur theilweise in Wasser löslichen Gummi von Cactus-, Cedrela-, Rhizophora-Arten, ferner in den Lösungen des Gummis von Acacia Catechu, leucophloea, von Albizza-, Azedirachta-, Odina-, Conocarpus-Arten. Zinnsaures Kali (Lösung mit 2 %) wirkt meistens dem kieselsauren ähnlich, fällt aber auch die Arabinsäure so, dass der Niederschlag sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst. Neutrales Aluminsulfat in 10 procentiger Lösung giebt in der Regel einen Nieder-

[1]) Arch. f. Pharm. B. 10 p. 116 (1877).
[2]) Arch. f. Pharm. B. 15 p. 216 (1879) u. B. 17 p. 34 (1880).

schlag, der in vielen Fällen auf Zusatz von Kalilauge von 1,13 spec. Gew. wieder gelöst wird. Basisches Bleiacetat fällt; meistens wird der Niederschlag aber durch einen Ueberschuss ganz oder z. Th. wieder gelöst.

§ 197. In dem Verhalten des bas. Bleiacetats zu den in Wasser löslichen Schleimsubstanzen haben wir ein Mittel, um diese fortzuschaffen für den Fall, dass in Pflanzenauszügen optische oder chemische Versuche zum Nachweis von Glycosen, Saccharosen, dextrinartigen Substanzen, Triticin etc. vorzunehmen sind (conf. §§ 76 und 83); man beachte dabei aber, dass kein grosser Ueberschuss des Reagens angewendet werden darf. Thut man dies, so kann, wie ich glaube, auf dem bezeichneten Wege eine vollständigere Trennung z. B. von Arabin und Dextrin erreicht werden, wie mit der in §§ 75 und 76 empfohlenen Alkoholfällung. Dass übrigens bei dieser der Aethylalkohol auch durch Holzgeist ersetzt werden kann, habe ich bereits im Jahre 1866 gezeigt.[1])

Dextrin, Triticin, Sinistrin, Levulin.

§ 198. Die in der Ueberschrift genannten Kohlehydrate werden sämmtlich unter Einfluss verd. Säuren leicht in Glycosen, über welche schon in § 76 gesprochen worden ist, umgewandelt. Dass Dextrin Traubenzucker, die übrigen Levulose liefern, dient zur Unterscheidung des ersteren vom Triticin, Sinistrin und Levulin, die auch durch das schon früher angegebene Verhalten gegen Barythydrat charakterisirt sind. (Siehe auch § 77.) Levulin[2]) ist weiter vom Triticin und Sinistrin[3]) durch seine optische Indifferenz verschieden, während die beiden letzteren durch die Grösse der Ablenkung von einander differiren. Auch darin, dass das Levulin und Sinistrin erst nach sehr langem Kochen Fehling'sche Lösung reducirt (Levulin erst nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen), während Triticin in der Wärme schnell die Abscheidung von Kupferoxydul bewirkt, haben wir ein Unterscheidungsmittel derselben. Endlich ist noch auf die ungleiche Neigung dieser drei Kohlehydrate aufmerksam zu machen, mit welcher sie beim Erhitzen ihrer Lösungen mit reinem Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren zu Glycose werden. Triticin erfährt hier in kürzester Zeit eine theilweise Umwandlung zu Fruchtzucker. Durch Hefe wird von den drei letzterwähnten Kohlehydraten am schnellsten das

---

[1]) Pharm. Ztschr. f. Russland Jg. 4 p. 152 Anm. (1866).

[2]) Vergl. Weyher v. Reidemeister, „Ein Beitrag z. Kenntniss des Levulins, Triticins, Sinistrins." Diss. Dorpat 1880.

[3]) Ueber Mykodextrin und Mykinulin siehe Ludwig u. Busse im Arch. f. Pharm. B. 189 p. 24 (1869).

Levulin derart verändert, dass es Kohlensäure und Alkohol bildet, dann folgt Triticin und Sinistrin.

§ 199. Wenn man mit Hülfe starken Alkohols Levulin, Triticin und Sinistrin niederschlägt, so halten sie bedeutende Mengen von Alkohol derart fest, dass man auf das Vorhandensein besonderer Alkoholate schliessen muss. Selbst nach dreimonatlichem Stehen über Schwefelsäure hatte diese Levulinverbindung noch einen Rückhalt von Alkohol, während bei Luftverdünnung schon nach 2 Monaten der Alkohol verschwunden war. Auch durch längeres Erhitzen auf 110°, wobei das Alkoholat schmilzt, wird allmälig der Alkohol ausgetrieben.

Will man nach Einwirkung von Säuren die aus den vier vorliegenden Kohlehydraten entstehende Glycose ermitteln, um aus ihr die Menge der vorhanden gewesenen Muttersubstanz zu berechnen, so hat man zu berücksichtigen, dass die Analysen des (bei 100° getrockneten) Dextrins, Sinistrins und Levulins die Zusammensetzung $= C^6H^{10}O^5$ vermuthen lassen, dass aber Triticin nach dem Trocknen bei 110° die Zusammensetzung der Saccharosen $= C^{12}H^{22}O^{11}$ besitzt.

Die Bestimmung der Glycose (§ 76) führt man hier besser durch Titriren mit Fehling'scher Lösung (§ 83) wie durch Polarisiren aus (§ 208). Wenn man auch nur mit verdünnten Säuren invertirt hat, so zeigt die aus dem Triticin, Levulin und Sinistrin gewonnene Lösung den Drehungswinkel = 106—107° (vergl. § 205) selbst dann mitunter nicht, wenn man nach Neutralisation der Säure eindampft, später wieder in kaltem Wasser auflöst und sogleich im Polaristrobometer prüft. Polarisirte man[1]) direct nach der Einwirkung der Säure und dem Abkühlen der Flüssigkeit, so wurde der Ablenkungswinkel beim Levulin im günstigsten Falle = 81°, beim Triticinzucker = 94°, beim Sinistrinzucker = 96° beobachtet. Nur als Reidemeister Triticin durch Kochen mit Wasser im Autoclaven invertirt hatte, hatte der erhaltene Zucker den Drehungswinkel 106,5°, welcher für Vorhandensein reinen Fruchtzuckers spricht.

Zur vollständigen Umwandlung von Triticin, Levulin und Sinistrin genügt ein Zusatz von 5—6 Tropfen 33 % HCl enthaltender Salzsäure auf 35 CC. Wasser und 1—1,3 g des Kohlehydrates. Mit dieser Flüssigkeit liess Reidemeister das Levulin 2—2½ Stunden, das Triticin 25—30 Minuten kochen. Triticin wurde bei einem Verhältniss von 8 Tropfen obiger Salzsäure auf 20—30 CC. Wasser und 0,25 g Substanz schon in 15 Minuten invertirt.

Jedenfalls muss man, wenn man genaue Resultate erlangen will, die Säure möglichst verdünnt und möglichst kurze Zeit ein-

[1]) Vergl. Reidemeister a. a. O.

wirken lassen und hier, wie in vielen anderen ähnlichen Fällen, scheint Salzsäure vor der Schwefelsäure einen Vorzug zu haben. Berücksichtigt man die ebenerwähnten Erfahrungen nicht, so können die Bestimmungen der vorliegenden Kohlehydrate äusserst ungenau werden. Man wird durch Secundairzersetzung grössere Mengen von Glycose (20—30 %) verlieren können.

Ueber die Titrirung der Glycose siehe in §§ 83 und 84.

Ueber Dextrin siehe auch §§ 200, 201, 202.

Glycosen, Saccharosen etc.

§ 200. Zur qualitativen Erkennung des Traubenzuckers (§§ 70, 83 bis 88) benutzt Mulder [1]) dessen Vermögen, Indigblau zu reduciren. Man macht die Glycoselösung mit einigen Tropfen Indigblauschwefelsäure schwach blau und giebt dann, tropfenweise bis alkalische Reaction eingetreten, eine Lösung von Natriumcarbonat hinzu, mit der man einige Secunden kocht. Ist Traubenzucker vorhanden, so muss Violettfärbung und darauf Entfärbung eintreten, man darf aber nicht umschütteln, weil Einwirkung von Luft schnell das Indigblau restituirt [2]). Lackmustinctur, welche A. Vogel statt der Indigolösung anwendet [3]), ist weniger empfindlich.

Braun macht [4]) auf das Verhalten der Glycose gegen Pikrinsäure aufmerksam und empfiehlt zum Unterschied von Traubenzucker und Rohrzucker die Fähigkeit des ersteren, bei Gegenwart von etwas Natronlauge und Kochen Pikrinsäure in die blutroth gefärbte Pikraminsäure umzuwandeln. Wie Traubenzucker wirken auch Frucht- und Milchzucker, nicht aber Mannit und Rohrzucker.

Ueber das Verhalten des Traubenzuckers gegen Ferridcyankalium siehe Gentele [5]), desgl. Lenssen [6]), wo auch die von Knapp empfohlene Reduction des Cyanquecksilbers durch Glycose [7]) (§ 84) besprochen und darauf aufmerksam gemacht wird, dass beide Methoden zur exacten Unterscheidung der Glycosen von Saccharosen, Dextrin etc. nicht gebraucht werden können.

Zur Unterscheidung von Traubenzucker und Rohrzucker empfiehlt O. Schmidt Zusatz von Bleiessig und Ammoniak zu der betr. Lösung. Namentlich leicht beim Erwärmen soll sich der anfangs entstehende weisse Niederschlag röthlich färben, falls

---

[1]) Chem. Ctrbl. Jg. 1861 p. 176 aus Scheik. Onderz. D. 3 p. 25.
[2]) Conf. Neubauer in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 1 p. 378 (1862).
[3]) N. Repert. f. Pharm. B. 11 p. 62 (1862).
[4]) Ztschr. f. anal. Chem. B. 4 p. 185 (1865).
[5]) Chem. Ctrbl. Jg. 1861 p. 91 und Stahlschmidt in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1861 p. 141.
[6]) Ztschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 453 (1870).
[7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 154 p. 252.

Traubenzucker vorhanden ist, nicht aber bei Abwesenheit desselben und bei Gegenwart von Rohrzucker [1]).

§ 201. Im Falle, dass Traubenzucker neben Dextrin mittelst Fehling'scher Flüssigkeit titrirt werden soll, rathen Rumpf und Heinzerling, den Versuch so schnell als möglich zu beenden. In diesem Falle soll Dextrin nur sehr kleine Fehler bewirken [2]).

Um Traubenzucker neben Dextrin zu erkennen, benutzt Barfoed eine Lösung von 1 Th. kryst. Kupferacetat in 15 Th. Wasser, welcher 1 % freier Essigsäure zugesetzt wurde. Mit wenigen Tropfen dieser Solution wird die zu untersuchende Flüssigkeit versetzt, einen Augenblick gekocht und dann kalt gestellt. Ist Traubenzucker vorhanden, so scheidet sich nach einiger Zeit Kupferoxydul ab [3]). Wie Dextrin verhalten sich auch Rohr- und Milchzucker, desgl. Gummi. Auch Müller bestätigt [4]) diese Angaben.

§ 202. Ueber die Nachweisung von Dextrin neben Rohrzucker siehe Scheibler [5]), welcher zeigt, dass auch hier das in § 76 angegebene Verhalten des Dextrins gegen Alkohol verwendet werden kann und dass Lösungen eines dextrinhaltigen Rohrzuckers, welche auf 100 Th. Wasser ca. 26 Th. des letzteren enthalten, auf Zusatz von 4 Vol. Alkohol von 90—95 % noch dann eine milchige Trübung zeigen, wenn auf 100 Th. Rohrzucker 0,5 Th. Dextrin vorhanden sind. Auf eine Probe, bei welcher S. Jod als Reagens anwendet, gehe ich hier nicht weiter ein, weil sie nur bei unreinem Dextrin gelingt. Dagegen kann man auf eine gleichzeitige Anwesenheit von Dextrin und Rohrzucker in manchen Fällen schliessen, wenn man, nach einer Ermittelung der Rechtsdrehung durch den Polarisationsapparat, invertirt, und das Resultat der Titrirung mit Fehling'scher Flüssigkeit geringer ausfällt, wie man nach der Polarisation erwarten durfte, oder wenn bei erneuerter optischer Untersuchung nach der Inversion die Linksdrehung schwächer ausfällt, wie man für den Fall, dass reiner Rohrzucker vorhanden, berechnet hatte. (Siehe § 207.)

§ 203. Zur quantitativen Nachweisung von Glycosen neben Rohrzucker hatte Mulder empfohlen, mit überschüssiger alkalischer Kupferlösung eine Stunde lang auf 60° zu erhitzen und dann das entstehende Kupferoxydul abzufiltriren und dessen Menge gewichtsanalytisch (siehe § 83) zu bestimmen. Ueber

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 119 p. 102 (1861).
[2]) Ztschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 358 (1870). Vergl. auch Barfoed ib. B. 12 p. 29 (1873).
[3]) Ztschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 27 (1872).
[4]) ibid. B. 18 p. 601.
[5]) ibid. B. 10 p. 372 (1871).

die Fehler dieser Methode, die jedenfalls nur annähernd richtige Resultate giebt, siehe Fresenius[1]) und Gratama[2]).

§ 204. Will man mit Hülfe der Gährung (§ 85) über das Vorhandensein von Glycosen sich Aufschluss verschaffen, so kann man kleine Portionen der Flüssigkeiten, in denen Glycose vermuthet wird, soweit eindampfen, dass die letztere mindestens 5 % vom Gewichte der Lösung ausmacht. Man lässt dann erkalten, setzt einige Tropfen Weinsäurelösung und eine kleine Menge guter Hefe, welche man einmal mit dest. Wasser abgewaschen hatte, hinzu und bringt 1—2 CC. dieser Mischung in ein Eudiometer über Quecksilber. Ist Glycose vorhanden, so muss schon nach kurzer Zeit die Entwickelung von Kohlensäure beginnen und es muss nach einigen Stunden durch letztere ein beträchtlicher Antheil des Quecksilbers aus der Röhre verdrängt sein (§ 61). Fürchtet man, dass die Hefe selbst etwas Kohlensäure abgeben werde, so kann man einen Parallelversuch mit destillirtem Wasser und der gleichen Hefenmenge anstellen.

Sollte bei einem solchen Versuche auf Glycose die erwartete Kohlensäure-Entwickelung nicht beobachtet werden, so ist das nicht immer ein Beweis für Abwesenheit von Glycose. Mitunter muss der Grund des Ausbleibens in dem gleichzeitigen Vorhandensein solcher Pflanzenbestandtheile gesucht werden, welche wie Salicylsäure, Thymol etc. die alkoholische Gährung störend beeinflussen[3]).

In diesem Falle ist natürlich von einer quantitativen Bestimmung der Glycose mittelst Gährung abzusehen. Tritt aber die Kohlensäure-Entwickelung schnell ein und war dieselbe einigermassen reichlich, so kann man auch auf dem Wege der Gährung die Glycose quantitativ ermitteln. Zu der betreffenden Probe wird die Glycoselösung ähnlich wie für den qualitativen Versuch vorbereitet. Eine bekannte Menge der Hefenmischung wird dann in die Flasche *A* des beistehend abgebildeten Apparates Fig. 9 gebracht, dessen zweite Flasche *B* wie bei der Kohlensäurebestimmung nach Fresenius-Will conc. Schwefelsäure enthält. Der ganze Apparat wird, nachdem

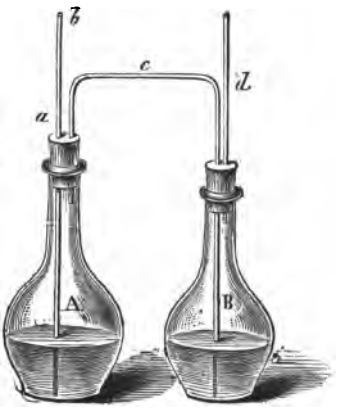


Fig. 9.

[1]) Anleit. z. quant. Analyse. 5. Aufl. p. 833.
[2]) Ztschr. für anal. Chem. B. 17 p. 185 (1878).
[3]) Vergl. Werncke, „Ueber die Wirkung einiger Antiseptica auf Hefe." Diss. Dorpat 1879.

er gut abgetrocknet worden, auf die Wage gebracht und genau tarirt, dann einer Temperatur von 20—30° ausgesetzt. Die in *A* entwickelte Kohlensäure soll durch das Rohr *c*, welches nur durch den Kork von *A* geht, aber bis an den Boden von *B* reicht, zunächst in die Schwefelsäure geleitet und hier getrocknet werden, bevor sie durch *d* den Apparat verlässt. Wenn nach Ablauf von etwa zwei Tagen keine weitere Kohlensäure-Entwickelung bemerkt wird, saugt man durch *d* die noch vorhandene Kohlensäure aus dem Apparat und wägt nun wieder. Die Gewichtsdifferenz zwischen den beiden Wägungen des Apparates entspricht der entstandenen Kohlensäure und 100 Th. dieser sind gleich 204,54 Th. vorhanden gewesener Glycose [1]).

§ 205. Wenn ich in dem voraufgehenden Paragraphen von Glycosen gesprochen habe, so hatte ich vorzugsweise den Trauben- und Fruchtzucker, sowie die Verbindung beider, welche wir als Invertzucker bezeichnen, im Auge. Zur näheren Charakteristik dieser bemerke ich, dass der Traubenzucker (Dextrose) allmälig aus seinen Lösungen in prismatischen Krystallen [2]) mit 1 At. Krystallwasser gewonnen werden kann (conf. § 89), dass er in frisch und kalt bereiteter wässriger Solution, in welcher er in krystallinischer Modification vorliegt, für $[\alpha]D$ eine Ablenkung von $+91{,}81^0$ (p. = 1) zeigt, während er in heissbereiteter Lösung als amorphe Substanz für $[\alpha]D + 49{,}54 - 50{,}00^0$ (p. = 1) und $46{,}34^0$ (p. 12) besitzt [3]). Hoppe Seyler [4]) fand für $[\alpha]D$ die spec. Drehung des amorphen Traubenzuckers zu $56{,}4^0$, woraus er die Drehungsconstante, aus welcher man, im Falle man aus dem Resultat der Polarisation die Dextrosenmenge berechnen wollte, zu $A^1D = 1773{,}0$ herleitet. Tollens und von Grote [5]) ermittelten für wasserfreie Dextrose $[\alpha]D = 53{,}10^0$ und die Constante 1883,3. Dass bei längerem Erwärmen der wässrigen Lösungen die Dextrose ihr Drehungsvermögen noch über die obenangegebene Winkelgrösse verringern kann, hat Hesse gezeigt.

Es giebt Glycosen, welche in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem Traubenzucker übereinstimmen und nur in Bezug auf die

---

[1]) Man hat auch proponirt, durch die Ermittelung des spec. Gewichtes der Flüssigkeit vor und nach der Gährung die Glycose zu bestimmen, wobei man für je 0,001 Differenz im spec. Gew. 0,219% Glycose in Anrechnung brachte, vorausgesetzt, dass die Gährung bei 20—24° verlief. Für glycosehaltigen Harn hat Manasseïn bewiesen, dass die Bestimmung gute Resultate ergiebt. (Med. Ctrblt. Jg. 1872 p. 551.)

[2]) Derartige Krystallisationen, namentlich Sphärokrystalle, hat man auch mitunter in getrockneten Droguen mikroskopisch darthun können. Vergl. Braun in der Ztschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 16 p. 337 (1878).

[3]) Vergl. Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 176 p. 89 (1875).

[4]) Ztschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 303 (1875).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1876 p. 487, p. 616 und p. 1531. Siehe auch Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 192 p. 169 (1879).

Grösse des Drehungswinkels von diesem differiren. Letzteres hat schon Biot behauptet und Hesse bewiesen. Zu ihnen gehört z. B. der Salicinzucker (Populinzucker soll der gewöhnlichen Dextrose entsprechen), welcher für die krystallinische Modification und p. 1 $[\alpha]D = 100^0$ und für die amorphe und p. 1 $[\alpha]D = 50^0$ ergab, desgl. die Phlorose aus Phloricin, welche $^5/_6$ des Drehungswinkels der Glycose [1]) zeigt.

Der Fruchtzucker (Laevulose) konnte bisher nur als syrupöse Flüssigkeit erhalten werden, welche in frischbereiteter wässriger Lösung für $[\alpha]D$ eine Ablenkung $= -106^0$ zeigt (Constante 943,4. Siehe auch Anmerk. zu § 209). Auch diese Lösung verringert beim Erwärmen ihre Drehkraft, aber langsam, wie die der Dextrose auf -56^0. In Alkohol ist die Laevulose leichter wie die (krystallinische) Dextrose löslich, die sich demnach durch Abspülen mit Alkohol einigermassen von Laevulose befreien lässt. Sehr charakteristisch ist ferner für den Fruchtzucker seine Neigung, mit Kalk eine schwerlösliche Verbindung zu bilden, mit Hülfe welcher er gleichfalls vom Traubenzucker getrennt werden kann. Fruchtzucker ist zwar ebenso wie Dextrose geneigt, der alkoholischen Gährung zu verfallen, man beobachtet aber, dass in Gemengen von Dextrose und Laevulose erstere früher wie die letztere vergährt.

Auch für den Fruchtzucker wird man wahrscheinlich in einzelnen Pflanzen noch Verwandte finden, welche nur durch die Grösse des Drehungswinkels von ihm differiren (Topinamburs. etc. Siehe auch § 199).

Invertzucker (siehe übrigens weiter in § 209 ff.) zeigt in der Regel einen Drehungswinkel $[\alpha]D = -18^0$. Gegenüber der Ansicht der meisten Chemiker, derzufolge man ihn als Gemenge gleicher Molecüle Trauben- und Fruchtzucker anzusehen hat, behauptet Mauméné [2]), in ihm ausser diesen beiden Bestandtheilen noch eine optisch inactive, wenig beständige Zuckerart aufgefunden zu haben.

Arabinose (vergl. § 195) hat nach den Untersuchungen von Scheibler [3]) in frisch bereiteter Lösung eine spec. Drehkraft $= +121^0$, nach dem Erhitzen $+116^0$. Sie krystallisirt weit leichter als die Dextrose in rhombischen Formen, ist aber nicht direct gährungsfähig. Gegen Fehling's Solution wirkt sie wie Traubenzucker. Wie schon bemerkt, hält Kiliani die Arabinose, von der er auch behauptet, dass sie mit Salpetersäure Schleimsäure bilde, für identisch mit der Lactose (Claësson widerspricht).

Ueber den Caraghenzucker vergl. Bente [4]). Diese Gly-

[1]) Vergl. Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 192 p. 173 (1878).
[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. T. 22 p. 47 (1875). Den linksdrehenden Bestandtheil des Invertzuckers nennt M. Chylariose.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. B. 6 p. 612 (1873).
[4]) ib. B. 9 p. 1157 (1876).

cose soll gleichfalls auf alkal. Kupferlösung wirken, aber optisch inactiv sein.

Auch die Galactose, welche Fudakowski[1]) für ein Gemenge von Lactose (siehe oben) mit einer zweiten Glycose erklärt, gehört hierher. Zu ihrer Charakteristik kann dienen, dass der neben Dextrose vorkommende Gemengtheil mit Salpetersäure nicht wie die meisten anderen Glycosen Oxal-, sondern Schleimsäure liefert. (Siehe auch § 195.)

§ 206. Ihrer Zusammensetzung nach gehören ferner noch der Sorbin, Inosit und das Eucalin zu den Glycosen, dieselben entfernen sich aber in ihren wesentlichen Eigenschaften schon bedeutend von den ebenbesprochenen Zuckern.

Sorbin ist in farblosen 2 gl. Krystallen zu erhalten, leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Weingeist, dreht die Polarisationsebene nach links $[\alpha]j = 46{,}9^0$, es reducirt alkalische Kupferlösung, ist aber nicht gährungsfähig. Das Sorbin ist nicht mit dem mannitartigen Sorbit zu verwechseln. (§ 212.)

Inosit oder Phaseomannit bildet farblose rhombische Tafeln, welche bei 210° schmelzen, löst sich bei 19° in 6 Th. Wasser, ist unlöslich in kaltem abs. Alkohol und Aether, gährt nicht, reducirt auch alkal. Kupferlösung nicht und ist optisch inactiv[2]). Inosit, mit Salpetersäure erwärmt und wieder ausgetrocknet, soll einen Rückstand liefern, welcher nach Behandlung mit Ammoniak und Chlorcalcium sich purpurroth bis blau färbt.

Eucalin hat man bisher nur als nicht gährungsfähigen Syrup erhalten, welcher ohne Wirkung auf Kupferlösung ist und die Polarisationsebene nach rechts $[\alpha]r = +65^0$ ablenkt[3]).

§ 207. Rohrzucker unterscheidet sich von den Glycosen schon durch seine Zusammensetzung $= C^{12}H^{22}O^{11}$, welche er aber mit einigen Kohlehydraten aus der Gruppe des Pflanzenschleimes, dem Triticin etc., theilt. Er kann ziemlich leicht in monoklinoëdrischen Krystallen ohne Krystallwasser erhalten werden, löst sich leicht in kaltem Wasser, nicht in kaltem abs. Alkohol und in Aether und nur in kleiner Menge (ca. 1,25 %) in kochendem abs. Alkohol. In Wasserlösung wirkt er rechtsdrehend, nach Hesse[4])

---

[1]) ib. B. 8 p. 599 (1875) u. B. 9 p. 42.

[2]) Ueber Inosit im Pflanzenreiche (Traubensaft) siehe Hilger in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 160 p. 333 (1871), ferner Neugebauer in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 39 (1873). N. hat gleichfalls den Inosit im Weinlaub aufgefunden und bespricht bei dieser Gelegenheit auch den Nachweis von Quercetin, Quercitrin etc. in diesem Material. Sehr ähnlich dem Inosit scheint der Nucit zu sein, welcher in Nussblättern aufgefunden worden ist. (Jahresb. f. Pharm. Jg. 1877 p. 167.)

[3]) Ueber einige bisher wenig untersuchte zuckerartige Körper, wie Dambose etc. siehe Ber. d. d. chem. Ges. B. 6 p. 1314 (1873).

[4]) a. a. O. — Calderon fand $[\alpha]D = 67{,}09^0$ (Journ. de Pharm. et de Chim. T. 24 p. 437 (1876).

$[\alpha]D = +67{,}95^0$ für p. 1 ($66{,}50^0$ für p. 10)[1]), Tollens[2]) fand für p. 10 $[\alpha]D = +66{,}475^0$ und Schmitz $+66{,}55^0$. Bei 160^0 längere Zeit erwärmt, wandelt sich Rohrzucker in Dextrose und Levulosan ($= C^6H^{10}O^5$), bei höherer Temperatur in Caramel u. a. Zersetzungsproducte um. Rohrzucker reducirt in der Kälte nicht, sondern erst nach längerem Kochen alkalische Kupferlösung, gährt auch nicht direct, wird aber allmälig durch das Invertin der Hefe in Glycose umgewandelt (§ 230). Dass letztere Veränderung leicht unter Einfluss verdünnter Säuren vor sich geht, wurde schon früher (§§ 86, 88 etc.) gesagt; ebenso sind bereits in den §§ 200—204 und 206 die wesentlicheren Unterscheidungsmittel zwischen Rohrzucker und den wichtigeren Glycosen angegeben worden.

Zu den mit dem Rohrzucker isomeren Saccharosen rechnet man ferner

den Milchzucker, dessen Vorkommen im Pflanzenreiche noch nicht sicher festgestellt ist. Derselbe krystallisirt rhombisch mit 1 Mol. Krystallwasser, ist löslich bei 10^0 in 7 Th. kalten Wassers, rechtsdrehend $[\alpha]D = +53{,}63^0$ für p. 2, d. h. in Lösungen, welche erwärmt waren. In frischen kaltbereiteten Lösungen ermittelte Hesse[3]) für p. 2 $[\alpha]D = +80{,}68^0$. Er ist nicht direct gährungsfähig, kann aber gleichfalls durch Hefe allmälig invertirt werden. Bei Einwirkung verdünnter Säuren giebt er die schon in § 205 erwähnte Galactose, mit Salpetersäure oxydirt, reichliche Mengen von Schleimsäure. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung, auch alkalische Kupferlösung schon in der Kälte, zeigt aber beim Erwärmen mit letzterer geringeres Reductionsvermögen als Dextrose[4]). Erst wenn er (§ 86) in Galactose umgewandelt worden, wirkt diese dem Invertzucker gleich, so dass für 10 CC. Fehling'scher Lösung 0,0475 g Milchzucker berechnet werden kann.

Die Maltose, welche bei Einwirkung von Diastase aus dem Stärkemehl neben Dextrin hervorgeht, hat nach Schulze[5]) gleichfalls die Zusammensetzung $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Ihr Verhalten gegen alk. Kupferlösung entspricht dem des Milchzuckers, auch bei ihr ist es zweckmässig, vor der Titrirung nach Fehling zunächst durch Kochen mit verd. Säuren zu invertiren, wobei sie nur Dextrose bildet. Ihr Polarisationsvermögen ist grösser als das der Dextrose = 149,5—150,6°. Maltose gilt für gährungsfähig (ob direct?). Mit Salpetersäure giebt sie keine Schleimsäure.

---

[1]) Ueber die Verminderung des Drehungsvermögens durch gewisse Salze vergl. Müntz in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 9 p. 962 (1876).

[2]) ib. B. 10 p. 1403 (1877) und B. 11 p. 1800 (1878). Siehe auch Schmitz ib. B. 10 p. 1414.

[3]) a. a. O.

[4]) Vergl. Rodewald u. Tollens ib. B. 11 p. 2076 (1878).

[5]) ib. B. 7 p. 1047 (1874) und Journ. f. Landwirthsch. B. 26 p. 67 (1878). Siehe auch O'Sullivan im Monit. scientif. 4. März 1874 und Ber. d. d. chem. Ges. B. 9 p. 281 (1876).

Die Melitose krystallisirt in nadelförmigen Krystallen mit 3 Mol. Wasser; sie ist löslich in 9 Th. kalten Wassers, rechtsdrehend ($+102^0$). Durch Kochen mit verd. Säuren zerfällt sie zu Glycose und Eucalin, welches letztere nicht gährt. Auch durch Einwirkung von Hefe wird Eucalin (conf. § 206) gebildet, wobei abgespaltene Glycose vergährt. Melitose giebt mit Salpetersäure viel Schleimsäure.

Die Melezitose krystallisirt klinorhombisch mit 1 Mol. Wasser. Sie löst sich in Wasser leicht, nicht in abs. Alkohol und Aether, wirkt in Wasserlösung rechtsdrehend ($94{,}48^0$), ist gegen Fehling's Lösung indifferent, giebt beim Kochen mit verd. Säuren Dextrose, mit Salpetersäure keine Schleimsäure und wird durch Hefe sehr langsam zersetzt.

Die Mycose (Trehalose) bildet rhombische Krystalle mit 2 Mol. Wasser. Sie ist in siedendem Weingeist ziemlich leichtlöslich, in Wassersolution stark rechtsdrehend ($+220^0$), wird durch Hefe nur langsam und unvollständig in Gährung versetzt und durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Säure in Dextrose umgewandelt. Auf alkal. Kupferlösung wirkt sie nicht reducirend und mit Salpetersäure giebt sie keine Schleimsäure.

§ 208. Will man die Polarisation einer Glycose oder Saccharose zu deren quantitativer Bestimmung benutzen, so ist das in Fällen, wo nur ein derartiges Kohlehydrat vorhanden, wo man weiter in Begleitung desselben keine auf polarisirtes Licht wirkende Substanzen (Asparagin etc.) in Lösung hat, oder wo man solche Begleiter durch Aufkochen (Eiweiss) oder Fällung mit basischem Bleiacetat (Pflanzensäuren, Schleim etc.) völlig entfernen kann (§ 210) und wo endlich die Brechungsconstante des betr. Kohlehydrates bekannt ist, zulässig. Die Berechnung des Resultates geschieht in der Regel nach der Formel

$$C = A\frac{a}{L},$$

in welcher C die Gewichtsmenge der Substanz, welche in 1 l Lösung vorhanden ist, A die Drehungsconstante der zu bestimmenden Substanz, a den beobachteten Drehungswinkel, L die Länge der Beobachtungsröhre in Millimetern bedeutet. Für den Fall, das bei dem betreffenden Kohlehydrate ausserdem ein Einfluss der Concentration auf das Resultat des optischen Versuches ermittelt würde, wäre natürlich die Formel derart zu ändern, dass der Werth von p, d. h. der Gewichtsmenge Substanz in Grammen, welche in 100 CC. Flüssigkeit vorhanden ist, dabei Berücksichtigung findet[1]). Ebenso muss auch bei Zuckern, welche in ihrem Polarisations-

[1]) Siehe Hesse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 176 p. 95 (1875) u. Tollens in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 11 p. 1800.

verhalten durch die Temperatur beeinflusst werden (Invertzucker), diese berücksichtigt werden. (Vergl. § 199.)

Für die Berechnung eines Versuches mit Traubenzuckerlösung, bei welcher in 1 dm langer Röhre $+3^0$ Ablenkung beobachtet wurden, wäre demnach der Ansatz unter Benutzung der von Tollens und Grote ermittelten Constante

$$C = 1883{,}2 \cdot \frac{3}{100},$$

für eine Fruchtzuckerlösung von -3^0 Ablenkung

$$C = 943{,}4 \cdot \frac{3}{100},$$

für eine Rohrzuckerlösung von $+3^0$ Ablenkung, unter Benutzung der von Wild gegebenen Constante

$$C = 1505{,}6 \cdot \frac{3}{100}.$$

Wir hätten im ersteren Falle demnach pro Liter Lösung 56,496 g Dextrose, im zweiten Falle 28,302 g Lävulose, im dritten 45,168 g Rohrzucker gefunden. Siehe auch § 210.

§ 209. Man kann weiter auch in dem Falle, dass zwei Zucker von bekanntem Polarisationsverhalten in einer Flüssigkeit anwesend sind, genaue Resultate erlangen, falls die sonstigen in § 208 angegebenen Bedingungen erfüllt sind. Das ist z. B. häufiger der Fall, wenn Dextrose und Lävulose in ein und derselben Flüssigkeit gelöst sind. Für diesen Fall räth Neubauer [1]), den Zuckergehalt nach Fehling zu ermitteln und dann mit einem anderen Theile der Flüssigkeit den Polarisationsversuch auszuführen. Hätte die titrimetrische Bestimmung 15 % Zucker gegeben, so hätte, falls Lävulose allein vorhanden wäre, die Drehung (Natronlicht, Röhre von 100 m) -15^0 verlangt werden müssen ($= 15 \times 1{,}0$ [2])), dagegen für den Fall, dass reine Dextrose vorhanden $+7{,}96^0$. Denken wir uns nun, der Drehungswinkel sei zu $-5{,}202^0$, d. h. um $(-15^0) - (-5{,}202) = -9{,}798^0$ kleiner wie im Falle nur Lävulose anwesend, bestimmt worden, so ergiebt sich die Menge der Lävulose vermittelst der Rechnung

$$2883{,}3 : 1883{,}3 = 9{,}798 : x,$$

wobei 2883,3 = der Differenz der Drehungsconstanten des Trauben- und Fruchtzuckers $[(+1883{,}3) + (-1000)]$ und 1883,3 die Constante der Dextrose bedeutet.

Führen wir letztere Rechnung aus, so erhalten wir

$$x = 0{,}65317 \times 9{,}798,$$

$x = 6{,}4$ % Lävulose, demnach $15 - 6{,}4 = 8{,}6$ % Dextrose.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. B. 10 p. 827 (1877).

[2]) Berechnet nach Formel $a = \frac{10}{10{,}0}$. Neubauer nimmt die Drehung der Lävulose nicht zu -106^0 sondern zu -100^0 an.

§ 210. In analoger Weise würde man wohl noch in anderen Fällen gleichzeitiger Anwesenheit zweier Zucker verfahren können. Speciell in dem Falle, wo Rohr- und Invertzucker in einer Lösung, z. B. im Rübensafte, vorhanden sind, verfährt man in der Regel so, dass man zuerst einen Theil der Flüssigkeit polarisirt, dann aber diesen Versuch mit einer zweiten Portion der Flüssigkeit wiederholt, nachdem man diese durch Erwärmen mit Säure invertirt hat und beide Resultäte vergleicht, wobei man, im Falle dass Invertzucker schon früher mit dem Rohrzucker gemeinschaftlich vorlag, bei der Bestimmung mehr des ersteren finden wird, wie man nach dem Resultate der ersten Polarisation berechnen konnte.

In Gemischen von Invert- und Rohrzucker wird übrigens nach Haughton die optische Probe ungenau, falls man nicht den Ueberschuss des zur Klärung angewendeten Bleiessigs wieder beseitigt [1]). H. glaubt, dass das Blei eine Verbindung mit der Lävulose eingehe, welche rechtsdrehend ist. Auch die Bestimmung der Probe nach Fehling soll in solchen Gemischen, welche Bleiacetat enthalten, ungenau werden.

Kann man für die optische Probe Rübensäfte etc. mit Bleiessig allein nicht klar und farblos genug erhalten, so combinirt man denselben mitunter auch mit Aluminiumsolutionen. Nicht zweckmässig ist es in vielen Fällen, mit Kohle zu entfärben, weil diese auch etwas Zucker zurückhalten kann.

Bedeutende Fehler bei der Polarisation von Zuckerlösungen kann das Asparagin bedingen, zunächst deshalb, weil es selbst optisch activ ist und weil es, je nachdem es in alkalischer oder saurer Lösung vorliegt, sein Drehungsvermögen ändert. In ersterer ist es linksdrehend, in letzterer rechtsdrehend. Weiter aber kommt noch in Betracht, dass es durch Kochen mit Salzsäure in Asparaginsäure umgewandelt wird, welche gleichfalls in alkalischer Solution linksdrehend, in saurer rechtsdrehend ist. Asparagin wird durch Bleiessig, Kalkhydrat, Barythydrat aus seinen Lösungen nicht gefällt, und wenn die Asparaginsäure auch zwar durch Bleilösungen präcipitirt werden kann, so löst der Niederschlag sich doch im Ueberschuss derselben wieder auf. (Vergl. § 191) [2]).

---

[1]) Chem. Soc. Journ. B. 9 p. 85 u. Ztschr. f. anal. Chem. B. 10 p. 490 (1871).

[2]) Ueber Saccharometrie, namentlich auch Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker, in Zuckersäften, Rohzuckern etc. siehe Ventzke im Journ. f. pr. Chem. B. 25 p. 65 u. B. 28 p. 101, Kleinschmidt in Dingler's polyt. Journ. B. 181 p. 306 (1867), Anders ibid. B. 182 p. 331, Bodenbender in d. Ztschr. f. Chem. N. F. B. 2 p. 222 (1867) und Sostmann ibid. p. 480. Letztere machen namentlich auf den Einfluss des Kalkes auf das Resultat der optischen Bestimmung des Rohrzuckers aufmerksam. Dass Asparagin und Asparaginsäure letztere beeinflussen können, haben Dubrunfaut (Dingler's polyt. Journ. B. 121 p. 305) und Scheibler (ib. B. 181 p. 415) bemerkt. Letzterer schrieb ferner

§ 211. Die Bestimmung von Rohr-, Trauben- und Fruchtzucker in ein und derselben Flüssigkeit haben Dupré [1]) und Apjohn [2]) zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht. Da bei diesen Methoden eine Combination der optischen und der titrimetrischen (Fehling'schen) Probe benutzt wird, bei welcher namentlich auch durch Titriren die Menge des Frucht- und Traubenzuckers genau ermittelt werden muss, so muss ich befürchten, dass man nach ihrem Untersuchungsverfahren vorläufig nur annähernd richtige Resultate gewinnen wird. Ich habe schon in § 85 gezeigt, dass die Titrirung der Glycosen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rohrzucker noch an Genauigkeit zu wünschen übrig lässt.

§ 212. Ueber den Mannit (vergl. § 91) bemerke ich hier noch, dass er sich bei 15° in 6,14—6,21 Th., bei 20° in 5,12 bis 5,38 Th. Wasser löst. Bei 17° bedarf er 1515 Th. abs. Alkohol, um gelöst zu werden. Wenn ich ihn als an und für sich optisch inactiv erklärte, so ist noch hinzuzufügen, dass er, in conc. Boraxsolution gelöst, rechtsdrehend wird. Bei 166° schmilzt er, bei 200° verliert 1 Mol. Wasser und wird zu sog. Mannitan. Mit mässig conc. Salpetersäure liefert er vorzugsweise Zucker- und Schleimsäure, mit stärkster Säure sog. Nitromannit. Alkalische Kupferlösung soll er bei kurzem Erwärmen nicht, wohl aber (nach Riegel) Gold- und Silbersalzlösungen reduciren. Mannit verhindert übrigens die Fällung des Kupferoxydes durch Kalihydrat.

Mit dem Mannit isomer ist der Dulcit oder Melampyrit, der mit ersterem auch die meisten wesentlichen Eigenthümlichkeiten theilt. Während ersterer aber rhombisch krystallisirt, hat letzterer die Formen des monoklinoëdrischen Systems. Dulcit ist schon in etwa 3 Th. kalten Wassers löslich, ebenfalls optisch unwirksam, nicht gährungsfähig, bei 182° schmelzend.

Gleichfalls isomer mit den obenerwähnten Substanzen ist weiter der Isodulcit (Rhamnodulcit), dessen Krystalle bei 93—94° schmelzen, der sich bei 18° in 2,09 Th. Wasser löst, auch von heissem absol. Alkohol aufgenommen wird. Er gährt nicht, reducirt aber alkal. Kupferlösung und ist rechtsdrehend $[\alpha]j = +8{,}4°$.

Ebenso soll der Hesperidinzucker, welcher monoklinoëdrisch krystallisirt, rechtsdrehend ist, in heissem abs. schwer, leichter in heissem Weingeist von 70 % löslich ist, bei 70,5—76°

---

in der Ztschr. f. Chem. N. F. B. 3 p. 617 u. Ztschr. f. anal. Chem. B. 8 p. 211 (1869) über die Fehler der optischen Untersuchungsmethoden. Siehe auch Stammer in Dingler's polyt. Journ. B. 182 p. 160, Dubrunfaut ib. B. 121 p. 299 u. B. 185 p. 231, Landolt in d. Ztschr. f. anal. Chem. B. 7 p. 1 (1868). Ueber Einfluss des Asparagins siehe endlich auch Champion u. Pellet ib. B. 16 p. 120 (1877).

[1]) Chem. News Jg. 1870 V. 21 p. 97.

[2]) ib. p. 86. Siehe auch Ztschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 499 und p. 501 (1870).

schmilzt, alkal. Kupferlösung langsam reducirt, mit dem Mannit isomer sein und gleiches gilt endlich von dem Sorbit, welcher (wasserfrei) bei ca. 110° schmilzt [1]) und alkal. Kupferlösung nicht reducirt.

§ 213. Isomer mit Mannitan und Dulcitan sind weiter einige süssschmeckende Substanzen, welchen man den Namen Quercit und Pinit gegeben hat.

Ersterer krystallisirt monoklinoëdrisch, löst sich in 8—10 Th. kalten Wassers, polarisirt rechts (+ 33,5°) und schmilzt bei 235°.

Letzterer bildet nur undeutliche Krystalle, welche leicht löslich in Wasser, etwas löslich auch in verdünntem Weingeist sind, bei 150° schmelzen und eine Ablenkung nach rechts um 58,6° zeigen.

Durch Fehlen eines weiteren Wassermoleculs unterscheidet sich endlich von diesen Körpern der Abietit, über welchen s. Z. Rochleder Mittheilungen gemacht hat [2]).

Säuren.

§ 214. Ausser der in § 81 erwähnten Reaction der Aepfelsäure erwähnt Barfoed [3]) noch die Umwandlung derselben in Maleïn- und Fumarsäure, welche bei 160—170° vor sich geht und bei welcher ein krystallinisches Sublimat entstehen muss. Er bespricht ferner die Kalkreaction — das Kalksalz darf erst nach Zusatz von 1—2 Raumth. Weingeist zur Lösung gefällt werden, der anfänglich entstehende Niederschlag muss beim Erwärmen erweichen und eine Masse bilden, welche beim Erkalten körnig krystallinisch wird. Als eine neue Reaction erwähnt B. diejenige der Magnesia. Auch das Magnesiumsalz, dargestellt durch Sättigung mit dem Oxyd oder Carbonat oder durch Mischung conc. Lösung äpfelsauren Alkalis mit Chlormagnesium, ist auf Zusatz von Weingeist fällbar als in der Wärme zähe gummiartige Masse, die in der Kälte hart wird. (Magnesiumcitrat verhält sich ebenso.)

Zur Trennung von Oxalsäure (§ 219), Weinsäure (§ 217) und Aepfelsäure benutzt B. die Fällbarkeit der beiden ersteren aus der Lösung neutraler Salze mittelst wässriger Chlorcalciumsolution und die Fällbarkeit der Aepfelsäure aus dem Filtrate nach Zusatz von Weingeist. Ist Weinsäure vorhanden, so muss berücksichtigt werden, dass das Calciumsalz desselben nur langsam fällt. (Siehe auch § 218.)

Zur Trennung von Citronensäure (§ 215) und Aepfelsäure benutzt er den Umstand, dass durch wenig Alkohol das Calciumcitrat vor dem Calciummalate niedergeschlagen wird.

---

[1]) Vergl. Boussingault im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 16 p. 36 (1872).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. B. 105 p. 63 und Apoth.-Ver. Jg. 8 p. 363 (1868).
[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 p. 403 (1868).

Wo Aepfelsäure neben Oxal-, Wein- und Citronensäure in Lösung ist, räth B. die letzteren drei als neutrale Ammoniumsalze durch Weingeist von 98° (7—8 Vol.) auszufällen, nach 12—24stündigem Stehen zu filtriren und aus dem Filtrate die Aepfelsäure durch Bleiacetat niederzuschlagen.

Zur Trennung von Bernsteinsäure (§ 220) und Aepfelsäure kann man nach B. beide in neutrale Alkalisalze umwandeln, mit Bleiacetat fällen, den Niederschlag mit Ammoniumacetat wieder lösen und aus der Solution durch Zusatz von 2 Raumtheilen Alkohol das Bleimalat wieder niederschlagen. Oder man kann die conc. wässrigen Lösungen der neutralen Kali- oder Natronsalze mit ca. 6 Raumth. Alkohol versetzen, wobei das Succinat ungefällt bleibt.

Ueber die Trennung der Aepfelsäure von Gallusgerbsäure (§§ 49 ff. und 165), Gallus- (§ 151), Benzoë- (§ 26), Essig-, Ameisensäure (§ 139) ist das Original einzusehen.

Zur Beseitigung von Schwefel- und Phosphorsäure aus Lösungen, in denen Aepfelsäure ermittelt werden soll, räth B. erstere aus heisser Lösung durch Chlorbarium zu fällen und aus dem Filtrate das Baryummalat durch Alkohol zu präcipitiren.

§ 215. Die Unlöslichkeit des citronensauren Baryums in Alkohol benutzt Creuse, um die Citronensäure zu bestimmen. Das Citrat muss aus neutraler Lösung durch Baryumacetat und folgendes Mischen der Flüssigkeit mit 2 Vol. Alkohol von 96 % gefällt werden.

Der abfiltrirte Niederschlag soll durch Glühen nach Anfeuchten mit Schwefelsäure in Baryumsulfat verwandelt und gewogen werden. Das Citrat soll $Ba^3C^{12}H^{10}O^{14}$ zusammengesetzt sein, conf. Zeitschr. f. anal. Chem. B. 11 p. 446. 1871[1]).

Schon früher hatte Kämmerer das Baryumsalz zur Erkennung der Citronensäure empfohlen[2]). Bei Fällung mit überschüssigem essigsaurem Baryum erhält man aus den löslichen Citraten einen anfangs voluminösen Niederschlag, welcher nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade allmälig krystallinisch wird (klinorhombische Prismen), Gegenwart anderer Fruchtsäuren ist nicht störend. Ist die Lösung sehr verdünnt, so muss nach Zusatz des Baryumacetates stark eingedampft werden, weil sonst nur nadelförmige Krystalle entstehen. Siehe weiter §§ 218, 219, 220.

§ 216. Es hat ferner Sarandinaki darauf aufmerksam gemacht, dass der Triäthyläther der Citronensäure sich beim Erhitzen auf 110° in zugeschmolzenen Röhren unter Abscheidung eines blauen

---

[1]) Ueber quantitative Bestimmung der Weinsäure siehe ferner Inette in den Compt. rend. T. 66 (1868) p. 417.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 148 p. 294 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 8 p. 298 — 1869.

Pulvers zersetzt[1]) und dass ferner Ammoniumcitrat, in Wasserlösung 6 Stunden lang ähnlich behandelt, gleichfalls ein blaues Zersetzungsproduct liefert, wenn die Wasserlösung später in einer flachen Schale der Luft und dem Lichte ausgesetzt wird. Sabanin und Laskowsky haben[2]) gezeigt, dass Weinsäure, Aepfelsäure und Oxalsäure die Reaction nicht stören, und dass diese noch mit 1 cg Citronensäure gelingt. Aconitsäure verhält sich der Citronensäure ähnlich. Hat man Fruchtsäfte oder Pflanzenauszüge zu untersuchen, so fällt man aus diesen zunächst Bleicitrat, wandelt letzteres (siehe oben) in Baryumcitrat um und zersetzt dieses mit Ammoniak um mit der so erhaltenen Ammoniumverbindung den Versuch anzustellen.

Für die Citronensäure ist hier noch zu bemerken, dass sie in Wasserlösung optisch inactiv ist. Wenn man sie früher für schwerlöslich in Aether erklärt hatte, so zeigte Roennefahrt, dass 100 Th. Aether 10 Th. kryst. und 13 Th. entwässerte Citronensäure aufnehmen können und dass beim Schütteln von wässrigen Solutionen der Säure mit Aether dieser 3,6 % seines Gewichtes an Säure aufnehmen kann.

§ 217. Zur Fällung der Weinsäure (§ 82) verwandelten schon 1864 Berthelot und de Fleurieu dieselbe in saures Tartrat, welches sie durch Zusatz von 5 Raumth. Aether-Alkohol niederschlugen[3]). Dass bei dieser Gelegenheit auch saures Calciumtartrat mitgefällt werden kann, haben Jokisch und Bolley gezeigt[4]).

Ueber Bestimmung der im Traubenmost enthaltenen Säuremenge siehe Pasteur[5]).

Martenson[6]) fällt die Weinsäure aus dem neutralen Kalisalz (in ca. 100 Th. Wasser gelöst) mit Hülfe von Chlorcalcium und etwas Kalkwasser in einer Porcellanschale, deren Wände beim Umrühren mit dem Glasstabe nicht berührt werden dürfen. Nach mehrstündigem Stehen, wenn das Calciumsalz krystallinisch geworden, wird auf getrocknetem und gewogenem Filter abfiltrirt und mit Weingeist von 80—85 % ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° hat die Verbindung die Zusammensetzung $= C^4 H^4 Ca O^6 + 4 H^2 O$.

§ 218. Ueber quantitative Bestimmung der Weinsäure und Citronensäure arbeitete Fleischer. Auch er fällt erstere als saures Kaliumtartrat, dessen völlige Abscheidung er durch

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1872 p. 1100, vergl. auch Kämmerer ib. Jg. 1875 p. 736.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 73 — 1878.

[3]) Compt. rend. T. 77 p. 394.

[4]) Dingler's polyt. Journ. B. 183 p. 47 — 1867. Siehe ferner Kissel in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 8 (1869) p. 409.

[5]) Zeitschr. f. anal. Chem. B. 8 (1869) p. 86.

[6]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. B. 8 p. 23 — 1868.

Zusatz von 2 Vol. Alkohol von 95 % zur wässrigen Flüssigkeit errreicht. Die Menge des sauren Tartrates findet man nach dem Abfiltriren und Wiederlösen desselben durch Titriren mit Normalalkali (§ 82).

Aus dem Filtrate vom Weinstein wird die Citronensäure durch neutrales Bleiacetat gefällt, der abfiltrirte Niederschlag mit einer Mischung aus gl. Raumth. Alkohol und Wasser ausgewaschen, dann das Citrat durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die freigemachte Citronensäure mit Normalalkali titrirt.

Diese Methode ist direct verwendbar, wenn die Säuren frei oder an Alkali gebunden vorliegen[1]).

Wäre neben den beiden Säuren auch Oxal- und Schwefelsäure vorhanden, so müsste man alle durch Bleiacetat ausfällen (durch welches auch ein Theil etwa vorhandenen Chlors präcipitirt wird) und mit verdünntem Alkohol den Niederschlag auswaschen. Kohlensäurefreies Ammoniak löst aus dem Niederschlage das Bleitartrat, Citrat und einen Theil des Chlorides. Diese Lösung wird mit Schwefelammon und Essigsäure zersetzt, der Schwefelwasserstoffüberschuss entfernt, Schwefelblei abfiltrirt und nun Weinsäure durch Kaliacetat wie oben gefällt. Ist Chlor anwesend, so muss später das Bleicitrat heiss gefällt und mit überschüssiger Bleiacetatlösung, dann mit verdünntem Alkohol ausgewaschen werden, oder es wird zuerst in der Hitze Kalkcitrat (bei Gegenwart von Alkohol) gefällt, dieses wieder in Essigsäure gelöst und dann die Bleifällung vorgenommen.

Sind auch Kalk und Phosphorsäure anwesend (salzsaure Lösung), so lassen sich Calciumoxalat, desgl. Eisenphosphat durch essigsaures Ammon abscheiden (Auswaschen mit Salmiaklösung damit kein saures Calciumtartrat mitfällt). Später fällt man wieder mit essigsaurem Blei. Das Bleiphospat wird gleichfalls von Ammon nicht gelöst. Zersetzt man den Theil des Bleiniederschlages, welchen Ammon nicht löst, durch Schwefelammonium, so kann man

---

[1]) Ueber Trennung von Wein- und Citronensäure mit Hülfe des sauren Tartrates siehe auch Schnitzer in Dingler's polyt. Journ. B. 164 p. 132 (1862).

Will man nach Fällung der Weinsäure als saures Kaliumsalz auch die Citronensäure direct ermitteln, so kann man das Filtrat mit etwas Chlorcalcium versetzen, stark einkochen und endlich durch Zumischen von Kalkwasser alkalisch machen. Das sich dann ausscheidende Calciumcitrat wird heiss abfiltrirt, mit kochendem Wasser gewaschen, später getrocknet und gewogen. (258 Th. des Niederschlages entsprechen 192 Th. Citronensäure.) Siehe auch Allen in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 16 p. 251 (1877).

Unterscheidung von Wein- und Citronensäure siehe ferner im Arch. f. Pharm. B. 158 p. 206 (1861), desgl. Chapmann und Smith im Laboratory April 1868 und Wimmel in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 (1868) p. 411.

Unterscheidung von Weinsäure, neben Aepfel-, Ameisen-, Benzoë-, Bernstein-, Citronen-, Essig- und Oxalsäure siehe Braun in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 (1868) p. 349, desgl. Kämmerer ib. B. 8 (1869) p. 300. Siehe auch Cailletet ib. B. 17 p. 499 (1878).

nach Beseitigung des Schwefelbleies die Phosphor-, Schwefel- und Oxalsäure in bekannter Weise ermitteln.

Wäre auch Aepfelsäure zugegen, so würde bei der Fällung von Calciumcitrat auch Malat mit niedergeschlagen werden; letzteres löst sich aber in kochendem Kalkwasser.

Traubensäure würde mit dem Tartrate gefällt, aber von der Weinsäure getrennt, indem man den Weinstein in Salzsäure löst, mit Ammon übersättigt und mit Chlorcalcium versetzt. Letzteres fällt unter diesen Umständen nur traubensauren Kalk[1]).

Traubensäure ist bekanntlich optisch inactiv, während die Weinsäure in Wasserlösung rechtsdrehend für p. 5 $[a]_D = +14{,}18^0$, für p 15 $[a]_D = +12{,}80^0$ gefunden wurde. Dass durch Umkrystallisiren des aus der Traubensäure erhaltenen Seignettesalzes und durch Sortiren der verschiedenen Krystalle neben solchen, welche der Weinsäure entsprechen, auch Krystalle gewonnen werden können, welche linksdrehende Lävoracemsäure enthalten, ist bekannt.

Beide, Trauben- und Weinsäure, sind in Wasser und Alkohol leichtlöslich. Siehe auch §§ 219 und 220.

§ 219. Von den besprochenen Säuren wird die Oxalsäure (§§ 81, 214, 216 und 218) bekanntlich beim trocknen Erhitzen ohne Abscheidung von Kohle zersetzt, indem Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd dabei entstehen. Eine ähnliche Zersetzung erfährt sie durch conc. Schwefelsäure beim Erwärmen, wobei gleichfalls keine Schwärzung eintreten darf. Abgesehen von ihrem schon besprochenen Verhalten gegen Bleiacetat und Kalksalze ist hier noch besonders darauf aufmerksam zu machen, dass sie in Lösungen, welche frei von Mineralsäuren und Alkali, also möglichst neutral sind, mit Eisenoxydulsalzen beim Erwärmen oder Stehen einen hellgelben krystallinischen Niederschlag liefert. Letzterer löst sich nach Barfoed[2]) in ungefähr 4000 Th. kalten Wassers, ziemlich leicht aber in oxalsaurem, weinsaurem und citronensaurem Alkalisalz auf. Man muss demnach das Reagens in der Menge anwenden, dass die Pflanzensäuren durch Eisen gebunden werden können.

Wäre Weinsäure zugegen, so könnte diese mit dem Eisenoxydulsalz gleichfalls einen kryst. Niederschlag liefern, welcher aber schmutzigweiss, unter dem Mikroskop vom Oxalat unterschieden und durch sehr verdünnte kalte Salzsäure, in der das Oxalat fast unlöslich ist, entfernt werden kann. Citronensäure erschwert den Nachweis mit Eisenvitriol, weil die Abscheidung des Niederschlages langsamer erfolgt und die Krystalle oft nicht recht deutlich ausgebildet sind. Man kann sie nach dem Abwaschen mit Wasser wieder in wenig warmer Salzsäure lösen und später durch genaues

[1]) Vergl. Fleischer im Arch. f. Pharm. 3 R. B. 5 p. 97 (1874).
[2]) „Lehrb. der org. qualit. Analyse". Kopenhagen 1880.

Neutralisiren durch Ammon in den ihnen zukommenden Formen abscheiden.

Will man Oxalsäure aus dem Calciumoxalate (§ 110) isoliren, um sie weiter zu constatiren, so möge man dieses in Salzsäure lösen, zu der kochenden Solution soviel verdünnte Schwefelsäure (nicht mehr) setzen, dass diese den Kalk in Sulfat umwandeln kann. Letzteres wird dann durch ein gleiches Vol. Alkohol aus der Flüssigkeit gefällt. Man kann auch in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure das Calciumoxalat lösen mit Bleinitrat die Oxalsäure niederschlagen, abfiltriren und durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff die Oxalsäure vom Blei wieder trennen. (Vergl. auch §§ 81, 218 und 220), wo über die quantitative Bestimmung der Oxalsäure die Rede ist. Oxalsäure löst sich in ca. 10 Th. kalten Wassers, aber schon in 2 Th. Alkohol.

§ 220. Auch die Bernsteinsäure (§ 214) gehört zu denjenigen organischen Verbindungen, welche durch conc. Schwefelsäure nicht geschwärzt werden und beim Erhitzen auf dem Platinblech und im Reagensglase keinen kohligen Rückstand geben. In letzterem Falle verflüchtigt sich die Säure grösstentheils unzersetzt. Die Bernsteinsäure unterscheidet sich von der Oxalsäure durch grössere Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser (ca. 15 Th. bei 20°), Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol, grosse Schwerlöslichkeit in Aether. In älteren Pflanzenanalysen wird das Vorkommen von Bernsteinsäure häufiger erwähnt. Es ist aber für manche Fälle wohl noch näher zu prüfen, ob die beobachtete Säure wirklich Bernsteinsäure war. Auch daran ist zu denken, ob, vorausgesetzt letzteres wäre der Fall, nicht die Säure durch Gährungsprocesse während der Bearbeitung entstand.

Zur Erkennung der Bernsteinsäure kann man ihr krystallinisches[1]), in ca. 250 Th. Wasser lösliches, in Alkohol fast unlösliches Baryumsalz verwenden, welches man bei Anwesenheit von Alkohol durch Fällung mit Chlorbaryum aus Solutionen der Alkalisuccinate erhält. In Salzsäure ist dieser Niederschlag löslich, von Essigsäure wird er nur schwer bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen.

Auch Chlorcalcium fällt Bernsteinsäure krystallinisch, indessen erst aus recht concentrirten Lösungen ihrer Alkalisalze. Der Niederschlag ist nach Barfoed in ca. 50 Th. Wasser löslich, in Alkohol sehr schwerlöslich. Er wird aber bei Gegenwart des letzteren zunächst amorph abgeschieden, erst durch spätere Umlagerung krystallinisch. In verdünnter warmer Essigsäure, desgl. in einer siedenden Lösung von Chlorammonium löst er sich (Unterschied von Oxalsäure).

Auch der Bleiniederschlag der Bernsteinsäure ist krystallinisch,

[1]) Siehe Barfoed a. a. O. p. 93.

scheidet sich aber nur langsam vollständig aus der Flüssigkeit ab. Bas. Bleiacetat fällt amorphen Niederschlag. Eisenchlorid fällt in den Lösungen neutraler Alkalisuccinate braunrothen amorphen Niederschlag. Oxalsäure wird durch Eisenchlorid nicht gefällt.

Zur Trennung der Oxalsäure und Bernsteinsäure lässt sich weiter die Löslichkeit des Ammoniumsuccinates in Alkohol verwerthen. Die Trennung von Wein- und Bernsteinsäure führt Barfoed mit Hülfe des bei Gegenwart von Salzsäure und Alkohol gefällten sauren Kaliumtartrates, oder durch Fällung der Weinsäure aus Chlorammonium enthaltender Lösung durch Chlorcalcium aus (heiss zusammenzumischen, dann abzukühlen). Aehnlich kann bei der Trennung von Citronen- und Bernsteinsäure verfahren werden, man muss hier aber anhaltend kochen, bis alles Calciumcitrat abgeschieden wurde. Auch durch Kochen mit Chlorbaryum lässt sich die Citronensäure als Baryumsalz abscheiden, während nach dem Filtriren und Abkühlen das Baryumsuccinat durch Alkohol präcipitirt werden muss (§ 215).

Ueber Trennung von der Aepfelsäure siehe § 214.

§ 221. Die Fumarsäure gehört gleichfalls zu den sublimirbaren Pflanzensäuren, welche durch Bleiacetat fällbar sind und dabei ein allmälig krystallinisch werdendes Präcipitat bilden (§§ 81 und 214). Sie unterscheidet sich von der Bernstein- und Aepfelsäure durch Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, von dem sie nach Lassaigne bei 17° 260 Th. gebraucht. In heissem Wasser ist sie bedeutend leichter löslich, auch in Aether und kaltem Weingeist löst sie sich. Aeusserst schwerlöslich ist ihr Silbersalz, auch das Manganoxydulsalz ist in Wasser schwerlöslich, während es sich in Alkohol leicht löst. Das saure Kaliumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich und wird, ebenso wie das saure Ammoniumsalz, von 80procentigem Weingeist in der Kälte fast gar nicht aufgenommen. Durch Kalkwasser wird Fumarsäure nicht gefällt. Fumarsäure ist nach Pasteur optisch inactiv.

Die gleichfalls inactive, der vorigen isomere Maleïnsäure giebt wie sie ein krystallinisches Bleisalz. Sie ist leichtlöslich in Wasser, nicht unzersetzt sublimirbar.

Hier möge weiter auch noch die Chinasäure Erwähnung finden, welche allerdings durch neutrales Bleiacetat nicht gefällt wird (durch Bleiessig und Ammoniak wird sie präcipitirt) und welche auch beim Sättigen mit Kalkmilch anfangs ein in Wasser lösliches Kalksalz liefert. Soll sie isolirt werden, so kann man durch neutrales Bleiacetat andere Pflanzensäuren zunächst beseitigen, den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernen, dann nach Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs mit Kalkmilch kochen und nach dem Eindampfen die Flüssigkeit längere Zeit stehen lassen. Es scheidet sich allmälig krystallinischer chinasaurer Kalk aus, was durch Zusatz von Weingeist beschleunigt wird. Dass man

hier in der That das Kalksalz vor sich hat, erkennt man, wenn man mit Schwefelsäure und Braunstein erwärmt, an dem Freiwerden des in gelben Nadeln krystallisirenden flüchtigen Chinons, dessen jodartiger Geruch noch Spuren zum Nachweis gelangen lässt (§ 167 beim Arbutin).

Chinasäure ist in Wasser leichtlöslich, auch ihr Silbersalz löst sich leicht in Wasser[1]).

§ 222. Wenn es auch noch nicht über allen Zweifel erhaben ist, dass die Milchsäure in lebenden Pflanzen anzutreffen sei, so müssen wir über sie hier doch einige Worte sagen, weil sie mitunter beim Stehen von Pflanzenauszügen aus Kohlehydraten etc. hervorgeht und daher häufiger bei Analysen von Pflanzen beobachtet wurde. Soll sie aufgesucht werden, so macht man in der Regel von ihrer Fähigkeit, aus wässriger Lösung in Aether überzugehen und nach Verdunsten der Aetherausschüttelung als stark saure, syrupöse, in Wasser und Alkohol leichtlösliche Masse zurückzubleiben, Gebrauch. Ihr Kalksalz ist leicht löslich (in ca. 10 Th. kalten Wassers), ebenso ihr Bleisalz; man kann dadurch die Milchsäure von manchen der vorher erwähnten Säuren trennen, dass man diese entweder als Blei- oder Kalksalze ausfällt oder — falls freie Säuren vorliegen — durch Digestion mit Calcium- oder Bleicarbonat bindet. Milchsaurer Kalk ist ferner auch in kochendem 85 procentigen Weingeist löslich und krystallisirt beim Erkalten seiner heissgesättigten spirituösen Lösungen, ebenso aus den heissbereiteten wässrigen nach einiger Zeit aus. Aus Alkohollösung wird das Calciumlactat endlich auch durch Aether (anfangs amorph, dann krystallinisch werdend) ausgeschieden[2]). Auch das Magnesiumsalz, welches am besten bei Gegenwart von Alkohol aus conc. Lösung des Natriumsalzes mit Magnesiumchlorid gefällt wird, ist krystallinisch, ebenso das Zinksalz, welches man so häufig zum Nachweis der Milchsäure verwendet. Ersteres bedarf in der Kälte ca. 30 Th., letzteres 60 Th. Wasser, während sie in heissem Wasser bedeutend leichter löslich sind. Glaubt man freie Milchsäure vor sich zu haben, so wird die eventuel stark eingedampfte wässrige Lösung erhitzt, mit Zinkoxyd digerirt, abgekühlt und die ausgeschiedene Masse unter dem Mikroskop geprüft. Es müssen büschelförmig angeordnete Nadeln, sphärokrystallinische Massen neben vierseitigen Prismen und keulenförmigen Gebilden erkannt werden. Das Zinksalz der Fleisch- oder Paramilchsäure ist viel leichter löslich (in ca. 6 Th. kalten Wassers). Nimmt man anstatt Zinkoxyd Silbercarbonat, so entstehen auch

[1]) Ueber die Rubichlorsäure, welche mitunter die Chinasäure in Pflanzen begleitet und welche gleichfalls nur durch alkalische Bleiacetatlösung gefällt wird, siehe Schwarz in den Sitz.-Ber. der Akad. d. W. in Wien Math. nat. Cl. Jg. 1852 p. 26. Die Rubichlorsäure wird durch Kochen ihrer Wasserlösung mit verd. Salzsäure zerlegt, indem sich grünes, in Wasser unlösliches Chlorrubin absetzt.

[2]) Vergl. Barfoed a. a. O. p. 144.

hier beim Erkalten nadelförmige Krystalle, welche in Alkohol löslich sind.

Das lufttrockene Kalksalz der Milchsäure enthält 29,2 % Wasser, und 18,2 % Kalk, das Zinkoxydsalz 18,2 % Wasser und 27,3 % Zinkoxyd.

§ 223. In den meisten Eigenschaften gleicht der Milch- die ihr homologe Glycolsäure, welche man u. A. im Safte unreifer Trauben aufgefunden hat. Dieselbe kann aus Aetherlösungen krystallinisch erhalten werden, schmilzt bei 78—79°, destillirt mit Wasserdämpfen theilweise unzersetzt. Ihr Baryumsalz ist in 7,9 Th. kalten Wassers löslich, ihr Calciumsalz, welches in seidenglänzenden Nadeln erhalten werden kann, erst in 80,8 Th., ihr krystallinisches Zinksalz in 31,6 Th., ihr gleichfalls krystallinisches neutrales Bleisalz in 31,17 Th. Sehr schwerlöslich ist der mit bas. Bleiacetat entstehende Niederschlag (ca. 10000 Th.), der sich mit Erfolg bei der Abscheidung der Glycolsäure verwenden lässt und der durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure in das vorerwähnte neutrale Bleisalz umgewandelt werden kann. Auch diese Säure lässt sich leicht durch Aether ausschütteln. Ihr Kalksalz enthält 23,09 % Kalk, ihr neutrales Bleisalz 62,48 % Bleioxyd.

Eiweisssubstanzen etc.

§ 224. In § 95 ist empfohlen worden, zur Berechnung der Menge der Eiweisssubstanzen das Resultat der Stickstoffanalysen mit 6,25 zu multipliciren. Letztere Zahl hat zur Voraussetzung, dass die Eiweisssubstanzen 16 % Stickstoff enthalten [1]). Von verschiedenen Seiten ist nun aber schon darauf aufmerksam gemacht worden, dass der Stickstoffgehalt der meisten Eiweisssubstanzen höher als 16% ist und namentlich bei den Analysen von Getreidearten, Hülsenfrüchten, Oelsamen etc. durchschnittlich zu mindestens 16,60% angenommen werden kann, dass es deshalb besser sei den

[1]) Früher hat man wohl unter Annahme eines Gehaltes von 15,6% Stickstoff mit 6,33 multiplicirt. In Bezug auf die Stickstoffanalyse hat schon v. d. Burg (Zeitschr. f. anal Chem. B. 4 p. 322 — 1865), desgl. Nowak ibid. B. 11 p, 324 (1871), Seegen u. Nowak ibid. B. 12 p. 316 (1873), ibid. B. 13 p. 460 (1874) darauf hingewiesen, dass die Methode von Varrentrapp u. Will bei Alkaloiden, Eiweisssubstanzen etc. den Gehalt an Stickstoff zu niedrig finden lässt. Andrerseits hat Meusel (ibid B. 5 p. 197 — 1866) sich veranlasst gesehen, hiergegen sich auszusprechen. Auch Märcker hat in den Annal d. Landwirthsch. Jg. 12 p. 619 nachgewiesen, dass der Fehler nicht so gross ist, falls man nur mit magnesiafreiem Natronkalk arbeitet. Siehe ferner Kreusler in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 354 (1873), Märcker ib. p. 221, Märcker u. Abesser ib. p. 447, Johnson ib. 446, Ritthausen ib. B. 13 p. 240 (1874), Settegast ib. B. 17 p. 501 (1878). Ueber Stickstoffbestimmung siehe ferner Nowak in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 12 p. 102 (1873), desgl. Makris ib. B. 16 p. 249 (1877), Habermann ib. B. 17 p. 376 (1878), Pflüger im Arch. f. ges. Phys. B. 18 p. 117 (1879), Hanko in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 12 p. 451 (1879), Schiff in den Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 195 p. 293, Ritthausen in der Zeitschr. f. anal. Chem. 18 p. 601 (1879).

Factor 6,0 anzuwenden. Aber auch dieser wird bei solchen Pflanzentheilen, welche reich an Conglutin oder Gliadin sind (Lupinensamen, Mandeln, Paranuss; Weizen etc.), noch wenig genügende Resultate liefern[1]), denn im Conglutin sind 18,4 %, im Gliadin (§ 235) 18,1% Stickstoff gefunden. Ritthausen räth deshalb, im Falle grössere Mengen der letzteren Substanzen vorliegen, den Factor 5,5 zu benutzen.

§ 225. Hat der in § 93 beschriebene Versuch die Anwesenheit von Legumin (Pflanzencaseïn) ergeben, so kann man noch einen zweiten folgen lassen, bei welchem man das feingepulverte Object unter Vermeidung aller Erwärmung, am besten bei 4—5° ca. 5 Stunden lang unter häufigem Umrühren macerirt, dann bei derselben Temperatur decantiren lässt, die Flüssigkeit vom Unlöslichen abhebt, letzteres nochmals in ähnlicher Weise extrahirt und in der früher beschriebenen Weise das Legumin fällt[2]).

Bei allen diesen Versuchen ist dringend anzurathen, Extractionen, Decantirungen, Filtrationen etc. so vorzunehmen, dass der Luftkohlensäure möglichst wenig Zutritt gestattet wird. Letztere würde in den meisten Fällen insofern einen Fehler veranlassen, als sie dem Legumin nah verwandte (vielleicht identische) Eiweisssubstanzen — Globulin, Pflanzenvitellin — ganz oder theilweise fällt.

Man muss weiter, wenn das Object nicht zuvor völlig entfettet wurde (was durch Petroläther nicht immer zu erreichen ist), den Leguminniederschlag zuletzt mit absol. Alkohol und mit Aether behandeln, weil das Legumin in der Flüssigkeit etwa noch suspendirte Fetttropfen einschliesst, die in dieser Weise fortzunehmen sind.

§ 226. Bemerkenswerth ist endlich, dass, wie Ritthausen beobachtet hat, manche frischgepulverte Samen eine stark saure Reaction besitzen, welche beim Aufbewahren des Pulvers abnimmt. Da nun in stark sauren Flüssigkeiten Legumin weniger gut aufgenommen wird, wie in neutralen oder alkalischen, da, wie Weyl[3]) behauptet, frische Pflanzensamen überhaupt kein Caseïn enthalten, ja nach seiner Ansicht die so bezeichnete Substanz erst während der Bearbeitung aus Vitellin und Myosin hervorgeht, so können hierdurch Differenzen erlangt werden, welche höchst unbequem sind. Es ist aber auch darauf hinzuweisen, dass aus manchen leguminhaltigen Pflanzentheilen reines Wasser überhaupt nur sehr kleine Mengen desselben fortnimmt, dass die grössere Menge erst an alkalihaltiges Wasser abgegeben würde. Diesen Rest des Legumins (Caseïns[4]),

---

[1]) Vergl. Ritthausen „Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte etc." Bonn 1872 p. 237.

[2]) Vergl. Ritthausen a. a. O. p. 144.

[3]) „Beitr. z. Kenntniss thier. u. pflanz. Eiweisskörper". Diss. 1877.

[4]) Die hier erwähnten Substanzen stimmen in den meisten Eigenschaften mit einander überein, gewisse Differenzen kommen aber doch vor. So ist z. B. Glutencasein reicher an Schwefel, leichter löslich in Essigsäure als Legumin.

Glutencaseïns, Conglutins, Pflanzenfibrins) werden wir demnach bei Behandlung des in Wasser unlöslichen Theiles der Pflanzensubstanz durch Extraction mit (1—2 pro mille) Natron- oder Kalihydratlösung (§§ 103—106) finden. Es ist gut, falls man Legumin zu erwarten hat, auch hier bei 4—6° die Extraction etc. zu bewerkstelligen. (Siehe übrigens § 233.)

Natürlich müsste man, falls gleichzeitig die Anwesenheit von Metarabinsäure (§ 195) vermuthet werden kann, zunächst eine summarische Bestimmung vornehmen, dann aber durch die Stickstoffanalyse in einem Theile des Niederschlages das Legumin feststellen.

Versuchen kann man auch hier, ob man in dem durch kalihaltiges Wasser angefertigten Auszuge eine Fällung von Globulinsubstanzen (Vitellin, Myosin) mit Kohlensäure erreichen kann (§ 93), in welchem Falle man den durch ein Saugfilter schnell abgetrennten Niederschlag, mit 40—50 procentigem Weingeist, dann mit abs. Alkohol und Aether auswäscht und wägt.

§ 227. Ist ein Pflanzentheil, wie z. B. der Same der Paranuss[1]) reich an Vitellin (Aleuron etc.), so lassen sich mitunter die Körner desselben aus dem feinen Pulver durch Abschlämmen mit Provenceöl[2]) oder einem Gemenge desselben mit Petroläther[3]) wenigstens theilweise isoliren. Sie lösen sich nach Entfettung durch Petroläther in Wasser von 30—40° und werden aus dieser Lösung durch Kohlensäure wiederum gefällt. Um sie krystallinisch zu erhalten, digerirt man den Niederschlag bei 35° mit gebrannter Magnesia, filtrirt warm und lässt erkalten. Schmiedeberg hält diese Krystalloide und das Aleuron für Verbindungen von Vitellin mit Alkalien, alkal. Erden oder Magnesia. Die Krystalle sind doppelbrechend.

§ 228. Als Unterschied des in Pflanzen vorkommenden Vitellins vom Pflanzen-Myosin giebt Weyl[4]) an, dass ersteres bei ca. 10 % Chlornatriumgehalt der Lösung bei 75° coagulirt, letzteres unter denselben Umständen schon bei 55—60°. Myosin, welches man jetzt auch in Kartoffeln aufgefunden hat, geht in Solution, wenn man den in reinem Wasser schwerlöslichen Antheil der Pflanzensubstanz mit 10 procentiger Kochsalzlösung behandelt. Hängt man in den so erlangten Auszug, den

---

Ritthausen räth die Bezeichnung Caseïn als Gruppenbezeichnung und die beiden eben erwähnten Namen als Artennamen zu verwenden.

[1]) Auch im Samen von Pinus Cembra kommt eine solche Substanz vor. Vergl. Schuppe in der Pharm. Zeitschr. f. Russland Jg. 1880 p. 520.

[2]) Vergl. Maschke im Chem. Ctrbl. Jg. 1858 p. 864 und Sachsse im Chem. Ctrbl. Jg. 1876 p. 583.

[3]) Vergl. Schmiedeberg in der Zeitschr. f. phys. Chem. B. 1 p. 206 (1877), Ritthausen im Arch. f. die ges. Physiol. B. 16 p. 301.

[4]) a. a. O.

man durch wenig Natriumcarbonat neutral macht, Stücke von Steinsalz, so wird es allmälig niedergeschlagen. Durch wenig Wasser kann es wieder in Lösung gebracht werden. Hat man Vitellin und Myosin zusammen in Solution, so verdünnt man zunächst mit viel Wasser, fällt beide durch Kohlensäure, löst in verd. Kochsalzlösung und nimmt die Coagulation bei den oben angegebenen Temperaturen vor.

§ 229. Für Eiweiss aus Blutserum, Eiern etc. kann man mitunter mit der in § 95 angegebenen Probeflüssigkeit titrimetrische Bestimmungen vornehmen, die ein ziemlich gutes Resultat liefern. In einer grösseren Versuchsreihe, welche Liborius [1]) in meinem Laboratorium ausführte, fand er, dass 1 g wasserfreien Tannins unter den angegebenen Verhältnissen 1,6061 g Albumin aus Hühnereiweiss, 1,7645 g Albumin aus Blutserum, 1,5445 g Caseïn aus Milch präcipitiren, d. h. 1 CC. obiger Lösung 0,0282 g Hühneralbumin, 0,0303 g Serumalbumin und 0,0266 g Caseïn. Aber schon, wenn man Eiweissharn auf diesem Wege titrimetrisch untersuchen wollte, ergaben die Versuche sehr wenig Uebereinstimmung. Bei einer Fortsetzung dieser Arbeit, welche Girgensohn übernahm [2]), fand sich, dass auch in den Fällen, wo bei der Untersuchung von Harn die Titrirung unzulässig, weil offenbar verschiedene Eiweisssubstanzen mit ungleichem Wirkungswerth dort vorliegen können, die Fällung ein brauchbares Resultat ergeben kann, wenn man sie in eine gewichtsanalytische umwandelt. Liborius, Girgensohn und später Taraskewicz [3]) haben gezeigt, dass bei Eiweiss- und Caseïnlösungen die Fällung, voraussetzt, dass ein bestimmter Ueberschuss von Tanninsolution angewendet wird, so vollständig werden kann, dass sich im eingedampften Filtrate kein Stickstoff mehr auffinden lässt. Desgleichen haben Girgensohn und Taraskewicz nachgewiesen, dass der Niederschlag fast aschenfrei fällt und beim Auswaschen mit reinem Wasser, wenn dies nicht unnöthig lange geschieht, nicht verändert wird, dass er aber, wenn man ihn noch feucht in Alkohol suspendirt und dann aufkocht, alle Gerbsäure an den letzteren abgiebt, während die Eiweisssubstanz ungelöst bleibt.

Dass auch das Pflanzeneiweiss sich ähnlich verhält, haben einige Versuche, welche Cramer-Dolmatow ausgeführt hat [4]), ergeben. Sie haben auch gezeigt, dass ein und dieselbe Pflanze Auszüge giebt, welche beim Titriren mit dem Reagens übereinstimmende Resultate liefern. Weiteren Versuchen muss es aber vor-

---

[1]) „Beitr. z. quantitativen Eiweissbestimmung." Diss. Dorpat 1870.
[2]) „Beitr. z. Albuminometrie und z. Kenntniss der Tanninverbind. d. Albuminate." Diss. Dorpat 1872.
[3]) „Einige Methoden zur Werthbestimmung der Milch." Diss. Dorpat 1873.
[4]) Die Arbeit wurde als Candidatenschrift benutzt, ist aber nicht weiter publicirt.

behalten bleiben, festzustellen, bei welchen pflanzlichen Eiweisssubstanzen etwa auch eine Bestimmung durch Titriren auf diesem Wege versucht werden kann.

§ 230. Im allgemeinen wird auch die gewichtsanalytische Bestimmung mit Tannin eine grössere Menge von in Wasser löslichen Eiweisssubstanzen zum Nachweis bringen, wie die in § 94 erwähnte Methode der Coagulation. Die Ursache hierfür ist theils in Mängeln der letzteren, theils darin zu suchen, dass eine Anzahl eiweissartiger in Wasser löslicher Substanzen durch Kochen mit verd. Essigsäure aus der Solution überhaupt nicht wieder ausgeschieden werden, während sie, wie gesagt, durch Tannin fällbar sind. Aus diesem Grunde wird die Tannin-Methode in ihren Resultaten mehr Uebereinstimmung mit der Methode der Alkoholfällung geben. Trotzdem rathe ich aber, die Methode der Coagulation nicht unbenutzt zu lassen, eben weil es sich um ganz verschiedene Substanzen handeln kann. Geben beide Arten der Untersuchung sehr verschiedene Resultate, d. h. fällt Tannin viel mehr, als die Coagulation ergab, so ist Grund zur Annahme vorhanden, dass neben eigentlichem Pflanzeneiweiss etc. noch eine andere, durch Kochen nicht coagulirbare Albuminsubstanz anwesend sei. Nur wenn die Differenzen der beiden Bestimmungen nicht gross sind, darf man erwarten, dass nur Pflanzeneiweiss vorliege, dessen Menge man aus dem Ausfall der Tanninfällung berechnet.

Um übrigens die Coagulationsprobe möglichst zuverlässig zu erhalten, habe ich den Zusatz von Chlornatrium, das anfängliche Auswaschen mit kochendem Wasser und das spätere Aussüssen mit verd. Weingeist empfohlen. Bei Abwesenheit von Chlornatrium ist in der Regel die Fällung weniger vollständig, und längeres Auswaschen, namentlich mit kaltem Wasser, bringt wieder einen Theil des Albumins in Lösung.

Mit dem Albumin würden auch eine Anzahl von Substanzen ganz oder theilweise gefällt werden können, welche wohl in mehrfacher Beziehung mit den Eiweisssubstanzen übereinstimmen, aber doch, trotzdem sie chemisch noch sehr wenig untersucht sind, nicht ohne Weiteres mit ihnen identificirt werden dürfen. Es sind dies die sogenannten Fermentkörper. Mit dem Albumin theilen sie den Stickstoffgehalt, die Fällbarkeit durch starken Alkohol etc. Sie werden auch wohl grösstentheils wie, oder doch in Gemeinschaft mit Albumin beim Kochen ihrer wässrigen Solutionen coagulirt. Was sie vom Albumin unterscheidet, ist eben ihre fermentartige Wirkung, die beim Kochen mit Wasser verloren geht, sich aber in sehr verschiedener Weise äussert. Diastase saccharificirt wie Speichel das Stärkemehl, Invertin macht aus Saccharose Invertzucker. Dem Pepsin verwandte pflanzliche Fermente (Papayotin) peptonisiren Eiweiss etc., Myrosin zerlegt Myronsäure, Emulsin

wirkt zersetzend auf Amygdalin, aber Emulsin kann nicht Myronsäure zerlegen und Invertin nicht Stärkemehl in Maltose und Dextrin umwandeln etc. Leicht ist es deshalb, im Malz Diastase, in Hefe Invertin, in Mandeln Emulsin, in Senfsamen Myrosin, welche man dort vermuthet, darzuthun, indem man die Wirkung der betreffenden Auszüge auf Kleister, Rohrzucker, Amygdalin, Myronsäure studirt. Die Verflüssigung des Kleisters, die Umwandlung von Rohr- in Invertzucker, die Entwickelung von Blausäure und Bittermandelöl, von Senföl etc. erfolgen so prompt und sind so in die Augen fallend, dass uns für diesen qualitativen Nachweis nichts zu wünschen übrig bleibt. Schwer aber ist es, bei der Mannigfaltigkeit der Fermente und ihrer Wirkungen, auf die Gegenwart derselben in bisher unbekannten Pflanzentheilen etc. zu prüfen, denn — ein allgemeines Reagens auf Fermente, welches hier benutzt werden könnte, kennen wir bisher nicht. Allerdings hat man darauf aufmerksam gemacht, dass die Fermente aus wässrigen Solutionen von Wasserstoffsuperoxyd, welche mit Guajactinctur versetzt sind, rasch Sauerstoff, der eine Bläuung des Gemisches verursacht, frei werden lassen. Es ist aber doch wohl kaum zu erwarten, dass allen Fermenten diese Eigenschaft zukommt und dass sie ihnen allein eigenthümlich ist.

§ 231. Eine andere summarische Bestimmung der in Wasser löslichen Eiweisssubstanzen kann — aber nur bei Abwesenheit von Gerbsäure und anderen durch das Reagens fällbaren Stoffen — mit Hülfe von überschüssigem Kupferacetat [1]) bewerkstelligt werden, indem man den durch dieses bewirkten Niederschlag abfiltrirt, trocknet, wägt, dann verbrennt und das als Rückstand bleibende Kupferoxyd vom Gewichte des Niederschlages subtrahirt. Sind sonstige durch Kupferacetat fällbare Substanzen wie Säuren etc. vorhanden, so kann man gleichfalls mit demselben fällen, so lange ein Niederschlag entsteht, diesen trocknen wägen und aus einer anzustellenden Stickstoffanalyse die in ihm vorhandene Eiweisssubstanz berechnete. Dass der Niederschlag sehr schwerlöslich und dass er fast die gesammte Quantität des in Wasser löslichen Albumins, Caseïns etc. einschliesst, haben Versuche von Ritthausen [2]) und Taraczkewicz [3]) bewiesen.

---

[1]) Bei einigen Albuminsubstanzen ist jedenfalls ein bedeutender Ueberschuss zur vollständigen Fällung nöthig. Bei einem Versuche, den Taraskewicz mit Caseïn ausführte, fällte 1 g Kupferoxyd als Acetat 4,19 g Caseïn, es musste aber zur völligen Präcipitation die 4,55 g Oxyd entsprechende Acetatmenge zugesetzt werden.

[2]) a. a. O. p. 34 etc. u. Ritthausen u. Settegast im Arch. f. d. ges. Physiol. B. 16 p. 293 (1877). Siehe auch Mörner im Upsala Läkarefören. Forhandl. B. 12 p. 475 (1877) u. Fassbender in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 13 p. 1818 (1880).

[3]) „Einige Methoden zur Werthbest. d. Milch." Diss. Dorpat 1873.

§ 232. Sestini [1]) hält es für zweckmässig, die Fällung mit Bleiacetat auszuführen. In Fällen, wo man in Wasser lösliche Amide und andere fremde in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanzen vermuthet, räth er, um die für diese abzuziehende Stickstoffmenge zu erfahren, zunächst eine summarische Stickstoffbestimmung vorzunehmen, dann eine gewogene Menge der Originalsubstanz mit Wasser eine Stunde zu kochen, dann mit Milchsäure deutlich sauer zu machen, mit Bleiacetat zu mengen, zu filtriren und den unlöslichen Antheil des Gemisches nach dem Trocknen auf seinen Stickstoffgehalt zu prüfen. Er setzt voraus, dass unter diesen Umständen aller nicht Eiweisssubstanzen angehörige Stickstoff in das wässrige Filtrat übergehe und dass die im unlöslichen Rückstande vorhandene Stickstoffmenge den löslichen und unlöslichen Albuminaten entspreche.

Auch einige der als Gruppenreagentien für Alkaloide benutzten Substanzen — Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumwismuthjodid etc. — fällen die Albuminsubstanzen (§ 63) und Phosphorwolframsäure würde man, da sie Peptone nicht fällt, gebrauchen können, wo in Pflanzenauszügen diese Peptone nach Beseitigung der Eiweisssubstanzen aus der Stickstoffmenge berechnet werden sollen [2]).

Zur Bestimmung der im Wasserauszuge eines Pflanzentheiles neben Amiden etc. vorhandenen Eiweisssubstanzen empfahl ferner Church [3]) Fällung derselben durch Phenol und Berechnung aus der im Niederschlage vorhandenen Stickstoffmenge.

Nach den Erfolgen, welche ich bisher mit der Phenolfällung von Albumin etc. erhalten habe, muss ich, ebenso wie Sestini, bezweifeln, dass es immer gelingen wird, auf diesem Wege eine vollständige Abscheidung der Albuminsubstanzen zu erreichen.

§ 233. Ebenso wie durch Behandlung des mit Wasser erschöpften Antheiles der Pflanzensubstanz mit verd. Kali- oder Natronlauge häufig Albuminsubstanzen in Lösung gebracht werden können, gelingt dies, wenn man obigen Antheil mit verdünnter Salzsäure (im CC. 0,0212 g wasserfreie HCl) extrahirt (Glutenfibrin § 235, Gliadin und Mucedin). Die auf diese beiden Arten in Lösung gebrachten Eiweisssubstanzen scheinen aber nicht immer identisch zu sein, wenigstens fand Wagner, dass die Mengen der aus dem mit Wasser erschöpften Pflanzentheile durch Alkali und Säure extrahirten Eiweisssubstanzen einander nicht entsprechen (vergl. auch §§ 111 und 106). Immerhin kann es in manchen Fällen wünschenswerth sein, festzustellen, wieviel dem Eiweiss ver-

---

[1]) Landwirthsch. Versuchsst. B. 20 p. 305 (1878).

[2]) Siehe Schulze u. Barbieri in den Landwirthsch. Versstat. B. 26 p. 213 (1881).

[3]) ib. p. 193. Siehe auch Sestini a. a. O.

wandte Substanzen der Einwirkung des Wassers, verd. Natronlauge (conf. § 226) und verd. Salzsäure widerstehen.

Ebenso wird es zur Beurtheilung des Nährwerthes einzelner Pflanzentheile wünschenswerth werden, durch Stickstoffanalysen festzustellen, wieviel Proteïnsubstanzen nach Behandlung mit Wasser durch die combinirte Wirkung von Salzsäure und Pepsin in Lösung gelangen. Nach den mir bisher vorliegenden Erfahrungen scheinen manche Pflanzentheile an Wasser, Salzsäure und Pepsin mehr solcher Substanzen abzugeben, wie an die gleiche Menge von Wasser und Salzsäure allein [1]). Ich möchte rathen, zu diesen Versuchen auf je 2 g der zu untersuchenden feingepulverten Substanz 100 g Wasser, 1 g 33procentiger Salzsäure und 0,1 g Pepsin, von dessen Wirksamkeit man sich durch Vorversuche überzeugt hat, anzuwenden. Sollte das Object stärkemehlreich sein, so wäre es rathsam, das Amylon zuvor in Maltose und Dextrin umzuwandeln. (Aufkochen mit dem Wasser, Abkühlen auf 40°, vierstündige Digestion bei dieser Temperatur nach Zusatz von 0,005 g wirksamer Diastase.)

§ 234. Von den in Wasser unlöslichen Eiweisssubstanzen nehmen einige unsere Aufmerksamkeit dadurch in Anspruch, dass sie sich als in Weingeist löslich erweisen [2]). Es sind dies die als Glutenfibrin, Gliadin (oder Pflanzenleim, Glutin) und Mucedin benannten Körper. Alle drei sind mit Sicherheit bisher wohl nur in Samen aufgefunden. Bei der Extraction des Untersuchungsobjectes mit kaltem Wasser werden sie ungelöst bleiben, oder es wird doch höchstens das Mucedin theilweise in Solution gehen. Von verdünnten Alkalilösungen, wie man sie (§ 226) zur Extraction des Glutencaseïns anwendet, würden sie mit in Lösung gebracht. Aus letzterem Grunde ist es besser, wo diese drei Substanzen aufgesucht werden sollen, ihre Extraction mittelst Weingeist derjenigen des Glutencaseïns durch Alkali voraufgehen zu lassen, bei welcher aber ein Theil des Glutenfibrins und wenig Gliadin zurückbleibt, die man später in Gemeinschaft mit dem Caseïn (§ 226) findet. Der zur Extraction des Mucedins, Gliadins und eines Theiles des Glutenfibrins benutzte Weingeist wird am besten kalt angewandt und in einer Concentration zwischen 60 und 80 %. Die Einwirkung muss lange andauern und mehrfach mit neuen Mengen Weingeist wiederholt werden. Alle Weingeistauszüge werden vereinigt und destillirt, bis eine Flüssigkeit von der Concentration des 40–50procentigen Weingeistes zurückbleibt (nicht weiter). Beim Erkalten scheidet sich

---

[1]) Siehe Kessler, „Versuche über die Wirkung des Pepsins auf einige animal. u. vegetab. Nahrungsmittel". Diss. Dorpat 1880.

[2]) Im Folgenden gebe ich im Wesentlichen das wieder, was Ritthausen in seinen „Eiweisskörpern" über sie mittheilt.

dann zunächst eine schleimige klare Masse, grossentheils Glutenfibrin, gemengt mit einigen Flocken von Glutencaseïn und eventuell Fett, das man aber besser vor der Einwirkung des Weingeistes durch Petroläther entfernt, ab. Destillirt man die von dieser abgegossene Flüssigkeit weiter, bis der grössere Theil des Alkohols verdunstet ist, so scheidet sich ein zweiter ähnlicher Niederschlag ab, welcher grösstentheils aus Gliadin und Mucedin besteht. Auch aus der über ihm stehenden Flüssigkeit kann man, falls man die stark saure Reaction derselben (saure Phosphate) durch etwas Kalilauge aufgehoben und noch etwas weiter eingedampft hat, beim Abkühlen noch eine dritte Fällung, gleichfalls vorzugsweise Gliadin und Mucedin, erhalten.

Alle diese Präcipitate werden mit abs. Alkohol so lange im Mörser durchgearbeitet, bis sie starr und fest geworden sind [1]). Ist Fett zugegen, so wird dieses aus der in möglichst kleine Stücke zerrissenen Masse durch Aether extrahirt.

Eine Methode, um das Glutenfibrin aus dem betreffenden Niederschlage rein und vollständig, wie es die quantitative Analyse verlangt, abzuscheiden, fehlt bisher. Ebenso mangelt uns ein Verfahren, um Gliadin und Mucedin für quantitative Zwecke zu trennen. Wir müssen uns deshalb mit summarischen Bestimmungen und mit der Anstellung einiger qualitativer Reactionen begnügen, welche den Beweis liefern, dass einer oder mehrere der hier besprochenen Körper vorliegen.

§ 235. Das Glutenfibrin ist in Wasser und abs. Alkohol unlöslich, in warmem Weingeist von 30—70 % löst es sich leicht [2]), wird aber beim Abkühlen wieder theilweise abgeschieden. Auch kalter Alkohol von 80—90 % löst Glutenfibrin. Bei längerem Kochen mit Wasser wird er in eine gelatinöse Substanz umgewandelt, welche in Weingeist, Säuren und verd. Alkalilösungen nicht mehr löslich ist. In verd. (Essig-, Citronen-, Aepfel-, Wein-, Salz-) Säuren und Alkalisolutionen geht Glutenfibrin schon in der Kälte leicht über. Mit Ammoniak, Kalk- und Barytwasser wird es gelatinös. Aus sauren Lösungen wird es durch Alkali, aus alkalischen beim Neutralisiren durch Säure abgeschieden, auch durch Kupferacetat wird es gefällt [3]).

---

[1]) Dabei geht etwas Glutenfibrin in den Alkohol, welches später wieder durch Aether abgeschieden werden kann.

[2]) Werden solche Lösungen concentrirt, so scheidet sich Fibrin auf der Oberfläche als weiche Haut, die sich beim Umrühren löst, aber bald wieder erneuert, aus. Diese Eigenschaft kommt beim Gliadin und Mucedin nicht vor.

[3]) In den meisten Eigenschaften stimmt mit dem Glutenfibrin das sog. Maisfibrin überein, dasselbe hat aber nur 15,5 % N. (gegen 16,9) und ist in verd. Essig-, Wein-, Oxal-, Citronensäure nur theilweise oder nicht löslich. Ueber eine andere in Weingeist lösliche Eiweisssubstanz hat kürzlich Zander (Chemisches über die Samen des Xanthium Strumarium. Diss. Dorpat 1881) berichtet.

Gliadin ist durch seine zähschleimige Consistenz charakterisirt. Es ist in kaltem Wasser schwerlöslich, giebt beim Kochen mit demselben grössere Mengen in Solution, wird dabei aber theilweise, ähnlich wie das vorige, zerlegt. Auch Gl. ist in abs. Alkohol unlöslich, löst sich aber in Weingeist von 60—70 % sowohl in der Kälte wie namentlich leicht beim Erwärmen. Gegen verd. Säuren und Alkalisolutionen verhält es sich im Ganzen ähnlich dem Glutencaseïn, es wird aber auch von Ammoniak, Kalk und Barytwasser gelöst. Mit conc. Salzsäure giebt es beim Kochen eine bläulich braune Lösung. Quecksilberchlorid fällt nicht; mit Kupferacetat kann Gliadin niedergeschlagen werden. Auf den hohen Stickstoffgehalt des Gliadins wurde schon in § 224 aufmerksam gemacht.

Mucedin ist weit weniger zäh und elastisch wie Gliadin, in Weingeist von 60—70 % leichter löslich als dieses. Aus kalter Lösung wird es durch Alkohol von 90—95% in Flocken oder bröcklichen Massen abgeschieden (Gliadin wird milchig). Mit Wasser giebt es beim Aufrühren eine trübe schleimige Flüssigkeit, die sich beim Stehen wieder absetzt. Erwärmt, wird dann aber das Wasser trübe und erhält sich lange Zeit unverändert, bis sich zuletzt eine zäh-flockige Masse abscheidet, die nur theilweise in Weingeist und Essigsäure löslich ist. Im Uebrigen gleicht es ziemlich genau dem Gliadin. (Vergl. auch § 237.)

§ 236. Glutencaseïn, Glutenfibrin, Gliadin und Mucedin sind die Hauptbestandtheile des sogenannten Klebers, dessen Bedeutung als Nahrungsmittel etc. eine so bedeutende ist. Zu einer summarischen „Kleberbestimmung" werden in der Regel ca. 10—20 g des feinen Mehles mit destillirtem Wasser zu einem Brei gemacht, dieser in feinem Beuteltuch eingeschlagen und in destillirtem oder Regenwasser so lange ausgewaschen, bis bei der letzten Portion des Waschwassers nach längerem Stehen nur noch Spuren von Stärkemehl abgesetzt werden. Darauf wird abgepresst, der Kleber sorgfältig vom Beuteltuch abgeschabt, auf Uhrgläsern, zuletzt bei 115—120° getrocknet und — eventuell nach dem Pulvern — nach Annahme constanten Gewichtes die Menge desselben festgestellt. Zweckmässig ist es [1]), bei dieser Kleberprobe eine gewogene Menge (1—2 g) ausgegohrener und gut gewaschener Kleie zuzusetzen, deren Gewicht natürlich später von dem des Klebers abzuziehen ist.

§ 237. Wenn man nach §§ 103 und 226 Metarabinsäure und in Wasser schwerlösliche Eiweisssubstanzen ermitteln will, wird man, wie schon früher angedeutet wurde, nicht selten beobachten, dass die Menge der aus der Alkalilösung durch Säure und Alkohol gefällten Substanzen kleiner ist, wie die Quantität der

[1]) Vergl. Arch. f. Pharm. B. 195 p. 47 (1871).

durch Alkali extrahirten. Es ist demnach ein Theil der letzteren im Filtrate zu suchen, welcher beim Eindampfen denn auch neben Natriumacetat Schleim- oder Eiweisssubstanzen etc. erhalten wird (§ 107). In den hier vorhandenen Eiweisskörpern können wir nach dem in §§ 234 und 235 Mitgetheilten namentlich die dort besprochenen Kleberbestandtheile (incl. Glutencaseïn), resp. deren nächste Umwandlungsproducte erwarten. Wir können sie, nachdem wir den grösseren Theil des Weingeistes abdestillirt haben, durch Kupferacetat ausfällen und nach § 231 ihre Menge berechnen.

Was durch dieses Reagens nicht niedergeschlagen wird, werden meistens wohl Verwandte resp. Abkömmlinge des Pflanzenschleimes sein, deren Summe man bestimmt, indem man das Filtrat zur Beseitigung des Kupferüberschusses mit Schwefelwasserstoff behandelt, eindampft, bis zu constantem Gewicht trocknet, wägt und vom Gewichte des Rückstandes das Natriumacetat abzieht.

In Bezug auf letzteres will ich weiter noch bemerken, dass man es nicht aus der Menge zugesetzter Natronlauge berechnen darf, sondern dass man es feststellen muss, indem man einen Theil des Trockenverlustes einäschert und die Menge des Natriumcarbonates in der Asche auf Acetat umrechnet. Bei manchen in meinem Laboratorium ausgeführten Analysen ergab sich die Natronmenge in der Flüssigkeit bedeutend kleiner, wie sie nach der Rechnung erwartet wurde. Es wurde demnach von Bestandtheilen des in der Flüssigkeit unlöslichen Rückstandes Natron zurückgehalten.

§ 238. So gut wie gar nichts wissen wir über die Stickstoffsubstanzen, welche von Wasser, Alkohol, verd. Natronlauge nicht aus Pflanzentheilen extrahirt werden. Dass sie mitunter z. Th. noch durch Salzsäure und Pepsin in Lösung gebracht werden, habe ich in § 234 gesagt, dass dem aber auch nicht so sein kann, beweisen die schon § 106 citirten Untersuchungen Treffner's über die chemische Zusammensetzung der Moose. Ich will hier nur darauf aufmerksam machen, dass es nicht zulässig ist, sie ohne Weiteres bei Beurtheilung des Nährwerthes eines Pflanzentheiles als Eiweisssubstanzen in Rechnung zu bringen.

Aminverbindungen.

§ 239. Um zu erkennen, ob eine Aminbase ein Monamin sei, kann man nach A. W. Hofmann die sog. Isonitrilprobe benutzen. Beim Erwärmen mit alkohol. Kalilauge und Chloroform geben nur die Monamine den charakteristischen Geruch des Isonitrils.

Eine andere Reaction für Monamine beruht darauf, dass dieselben, in Alkohollösung mit Schwefelkohlenstoff erwärmt, das sulfocarbaminsaure Salz der Base liefern und dass diese beim Erwärmen

mit wässriger Quecksilberchloridlösung (Ueberschuss zu vermeiden) den Geruch des Senföles, welches dem in der Basis vorhandenen Radical entspricht, entwickelt [1]).

§ 240. Ueber Trennung des Aethylamin vom Di- und Triäthylamin mit Hülfe von wasserfreiem Aethyloxalat siehe A. W. Hofmann [2]). Die Methode hat Verf. auch später zur Trennung der Methylbasen verwerthet. Trennung der Aethylbasen durch Pikrinsäure empfiehlt Carey Lea [3]).

Bei ersterer Methode wird das Aethylamin in Biäthyloxamid umgewandelt, welches krystallinisch ist, durch Wasser gelöst und aus demselben umkrystallisirt werden kann und welches bei Destillation mit Kali wieder Aethylamin bildet.

Diäthylamin liefert unter denselben Umständen öligen biäthyloxaminsauren Aether, welcher durch Destillation (Siedepunkt 260°) gereinigt und durch Kali in Diäthylamin zurückverwandelt wird.

Triäthylamin wird durch Aethyloxalat nicht verändert und lässt sich durch Destillation (Siedep. 91°) leicht von dem ersterwähnten Diäthyloxamid und biäthyloxaminsauren Aether trennen.

Ganz ähnlich ist es bei den drei entsprechenden Methylbasen, von denen Trimethylamin bei 4—5° siedet, also leicht durch Destillation von dem krystallinischen Methyläthyloxamid und dem flüssigen bei 240—250° siedenden dimethyloxaminsauren Aethyl befreit werden kann.

§ 241. Eine Methode zur approximativen quantitativen Bestimmung der Amide veröffentlichten Sachsse und Kormann [4]). Dieselbe basirt auf der Zersetzung der Amide durch salpetrige Säure, bei welcher bekanntlich Stickstoff frei wird. Letzterer wird gemessen und aus seiner Menge diejenige des Amides berechnet.

Der zur Zersetzung erforderliche Apparat ist in Fig. 10 dargestellt. Er besteht aus dem Entwickelungsgefäss *A*, welches ca. 50—60 CC. fasst und durch einen dreimal durchbohrten Kautschoukkork verschlossen wird. Durch letzteren geht ausser den beiden Trichterröhren *a* und *b* ein rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr *c*, welches nach Aussen einen längeren Kautschoukschlauch und an diesem ein hakenförmig gekrümmtes, in eine Spitze ausgehendes Glasrohr *d* trägt. In das Entwickelungsgefäss bringt man 6 CC. einer conc. wässrigen Lösung von Kaliumnitrit (dasselbe muss kohlensäurefrei sein) und soviel Wasser, dass die Flüssigkeit 10 bis

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. B. 3 p. 767 (1870).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Jg. 83 p. 191 (1861) u. Compt. rend. T. 55 p. 749 (1862).
[3]) Chem. Ctrbl. Jg. 1863 p. 76.
[4]) Landwirthsch. Versstationen Jg. 17 p. 321 und Ztschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 380 (1875).

12 CC. ausmacht. Man füllt ferner den unteren Theil der Trichterröhren soweit mit Wasser, dass bis über den Hahn hinaus, etwa bis *e* alle Luft verdrängt wird, und giebt dann in eine der Trichterröhren verd. Schwefelsäure, in die andere die abgewogene und in etwas Wasser gelöste amidische Substanz, wobei gleichfalls dafür zu sorgen ist, dass nicht an den Wandungen der Trichterröhren Luft adhärire.

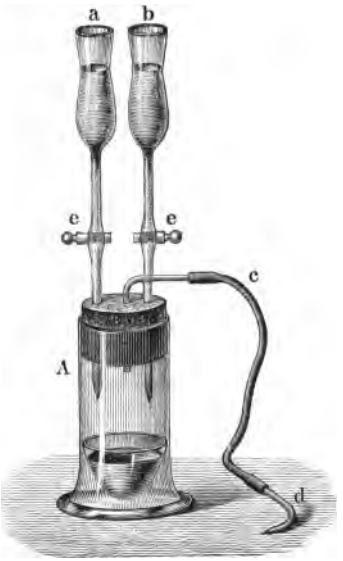


Fig. 10.

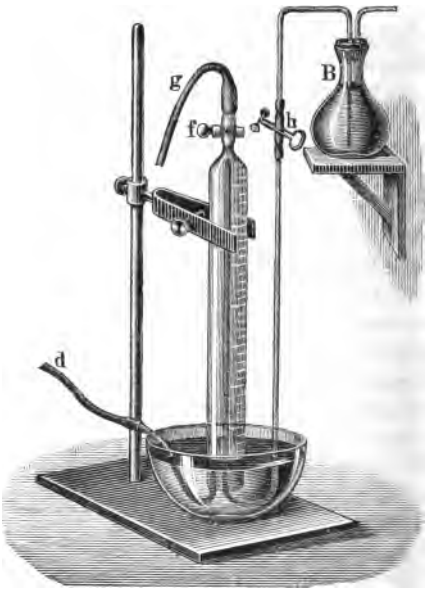


Fig. 11.

Aus dem so beschickten Apparate ist nun zunächst die athmosphärische Luft zu verdrängen, was man erreicht, indem man aus der einen Trichterröhre kleine Portionen Schwefelsäure eintreten lässt, die salpetrige Säure und durch weiteren Zerfall derselben Stickoxyd in Freiheit setzt. Um zu ermitteln, dass alle Luft durch letzteres deplacirt wurde, bringt man das Rohr *d* in eine pneumatische Wanne und lässt in der in Fig. 11 abgebildeten Messröhre, welche zuvor mit Eisenvitriollösung gefüllt war, ca. 5—10 CC. aus dem Entwickelungsgefässe aufsteigen. Man überzeugt sich, ob alles Gas durch die Eisenvitriollösung absorbirt wird, wobei man, falls nöthig, in der später zu beschreibenden Weise noch neue Eisenlösung aus dem Kolken *B* eintreten lassen kann. Erst wenn das Gas soweit absorbirt wird, dass nur etwa 0,1 CC. zurückbleiben, welche als unvermeidlicher Fehler anzusehen sind, kann der eigentliche Versuch beginnen.

Man füllt zunächst die durch einen Glashahn verschliessbare, ca. 50—60 CC. fassende und in $^1/_5$ CC. getheilte Messröhre, welche in einer pneumatischen Wanne steht, indem man den Quetschhahn *h* öffnet und aus dem Kolben *B*, welcher nach Art der Spritzflaschen eingerichtet ist, durch Blasen an den einmal gebogenen Glasrohr Eisenvitriollösung in die Wanne treibt, weiter aber an dem Kautschoukschlauch *g*, welcher am oberen Ende der Messröhre sich befindet, bei geöffnetem Hahn *f* saugt. Sobald die Messröhre mit der Eisenlösung gefüllt ist, schliesst man *f*.

Nachdem dann auch der Quetschhahn *h* wieder angelegt worden, schiebt man *d* unter die Messröhre, lässt aus der zweiten Trichterröhre (Fig. 10) die Lösung des Amides in *A* abfliessen, spült dieselbe nochmals mit Wasser nach, welches nur bis *e* abfliessen darf, lässt, wenn die Gasentwickelung langsamer wird, von Zeit zu Zeit aus der ersten Trichterröhre kleine Mengen Schwefelsäure nachfliessen und sorgt dafür, dass im Messrohre stets genügende Mengen von conc. Eisenvitriollösung vorhanden sind. Letzteres erreicht man durch häufiges Oeffnen des Quetschhahnes *h*, wobei aus dem in die Messröhre geleiteten, nach oben verjüngten Glasrohre die Eisenlösung springbrunnenartig ausfliesst. Das Ende der Zersetzung erkennt man daran, dass die in *A* befindliche Flüssigkeit durch überschüssige salpetrige Säure dauernd blau gefärbt wird. Ist dies erreicht, so treibt man den Rest des Gases durch Wasser aus, welches man durch das zweite Trichterrohr einfliessen lässt, bis der ganze Apparat *A* gefüllt ist und bis durch *d* das Wasser auch in die Messröhre gelangt. Sodann wird *d* aus der Messröhre entfernt, man absorbirt durch neu zugelassene Eisenlösung den Rest des Stickoxydes, schliesst den Quetschhahn *h*, zieht auch das Rohr, durch welches die Eisenlösung austrat, aus dem Messcylinder, bringt diesen mit Hülfe eines kleinen Schälchens in einen tiefen Cylinder, entfernt aus letzterem soviel wie möglich die Eisenlösung, lässt in der Messröhre Natronlauge aufsteigen, um Kohlensäure zu absorbiren, und liest, nachdem dies geschehen und nachdem die Messröhre so tief in die Flüssigkeit des äusseren Cylinders getaucht worden, dass innen und aussen das Niveau der Flüssigkeit gleich hoch ist, die Stickstoffmenge ab. Das Volum der letzteren wird auf 0° reducirt und daraus die Menge des Amides berechnet, wobei man als unvermeidlichen Fehler 1 CC. Luft, welche dem Stickstoff beigemengt ist, in Ansatz bringt. 28 Gewth. Stickstoff werden 150 Gewth. krystallisirten Asparagins, 131 Gewth. Leucins, 181 Gewth. Tyrosins entsprechen (§ 191 und 192).

§ 242. Die in § 101 erwähnten amidischen Säuren sind in Wasser leichtlöslich, werden auch nicht durch Weingeist von 50 %, sondern erst durch grössere Mengen stärkeren Alkohols niedergeschlagen, so dass sie sich letzterem gegenüber etwa wie Dextrin, Levulin etc. verhalten. Sie werden dementsprechend, wo

sie vorhanden sind, mit oder anstatt dieser dextrinartigen Körper aus den Wasserauszügen niedergeschlagen, unterscheiden sich von denselben aber durch ihren Stickstoffgehalt. Man würde demnach bei der Untersuchung auf Dextrin etc. (vergl. §§ 76, 198 und 199) auf diesen Stickstoffgehalt zu achten und, wo derselbe bedeutender, weitere Versuche anzustellen haben, ob sich etwa eine der unten zu nennenden Substanzen findet. Die Menge derselben wird sich, wenn man vorher die Wasserlösung mit soviel Alkohol gemengt hatte, dass eine 50—60 procentige Weingeistmischung resultirte, dann filtrirte, das Filtrat zur Syrupdicke verdunstete und nun mit 5—6 Raumth. abs. Alkohols ausgefällt hatte, mitunter annähernd aus dem Stickstoffgehalt dieses letzten Niederschlages berechnen lassen.

Die Cathartinsäure[1]), wie dieselbe in den Sennesblättern, der Rhamnusrinde, wahrscheinlich auch im Rhabarber vorkommt, gehört zu den glycosidischen Substanzen. Bei ihrer Zersetzung mit Säuren erhielt Kubly 34,1 % Glycose neben der in Wasser sehr schwerlöslichen Cathartogeninsäure. Ihr Stickstoffgehalt[2]) macht nach Kubly 1,48—1,51 % aus, derjenige der Cathartogeninsäure 2,46 %. Letztere bildet sich leicht, wenn Cathartinsäure in Wasserlösung längere Zeit an der Luft erhitzt wird, wie denn überhaupt diese zu den leichtzersetzlichen Substanzen gehört, welche besonders bei Gegenwart von Basen und Luft schnell zerfallen. In der Senna und im Rheum kommt sie grossentheils in Salzverbindungen vor, die sich im Alkoholniederschlage finden (4—5 % Asche), in der Frangularinde scheint sie z. Th. auch frei vorzuliegen. Cathartinsäure wirkt stark purgirend.

Wenn Husson empfohlen hat, den Werth einer Rhabarbersorte nach der Menge von Jod zu beurtheilen, welche ein Auszug des Rhabarbers absorbiren kann[3]), so hat Greenish gezeigt, dass auf diesem Wege brauchbare Resultate nicht erhalten werden.

Die Sclerotinsäure[4]) des Mutterkornes enthält gegen 4,2 % Stickstoff, aber keinen Schwefel; sie ist nicht glycosidisch und verliert auch durch kurze Einwirkung mit Säuren etc. ihre Wirksamkeit nicht. Sie gleicht aber in ihren Löslichkeitsverhältnissen ziemlich der Cathartinsäure. Wir erhielten sie geschmack-

---

[1]) Vergl. Kubly „Ueber d. wirksame Princip und einige andere Bestandtheile der Sennesblätter". Diss. Dorpat 1865, desgl. Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 4 p. 429 u. p. 465, ferner über Rhamnus Frangula ib. Jg. 5 p. 160 (1866), über Rheum ib. Jg. 6 p. 603 (1867) und Jg. 17 p. 65 u. 97 (1878), Pharm. Journ. and Trans. Vol. 9 p. 813 u. p. 933 (1879).

[2]) Wahrscheinlich enthält sie auch Schwefel als wesentlichen Bestandtheil. Die aus Frangularinde isolirte Cathartinsäure enthielt weniger Stickstoff.

[3]) Union pharmaceut. Jg. 1875 p. 99.

[4]) Vergl. Dragendorff u. Podwyssotzki im Arch. f. exper. Path. u. Pharmacol. B. 153 (1876), Sitz.-Ber. d. Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1877 p. 109 und p. 392.

los; sie wirkt auf Frösche und andere Thiere nach Subcutaninjection sehr giftig [1]). Durch Tannin und bas. Bleiacetat wird sie gefällt, aus conc. Lösung auch durch Chlorwasser, desgl. durch Phenol. Die in § 92 angegebenen Reactionen der Eiweisssubstanzen theilt sie nicht.

Bei längerem Aufbewahren des Mutterkornes scheint ein Theil der Sclerotinsäure in eine andere verwandte Substanz überzugehen, welche 6,6 % Stickstoff enthält und welche wir Scleromucin genannt haben. Dieses kann durch warmes Wasser gleichfalls aus Mutterkorn extrahirt werden, es wird aber schon durch weniger Weingeist gefällt. Noch feucht vertheilt es sich in Wasser zu schleimiger Flüssigkeit, einmal getrocknet, wird es von kaltem Wasser nicht, von warmem nicht leicht aufgenommen. In den übrigen Eigenschaften, auch in der Wirkung, stimmen Scleromucin und Sclerotinsäure mit einander überein.

Stärkemehl, Lichenin, Holzgummi etc.

§ 243. Dass das Stärkemehl nichts Homogenes darstellt, ist bekannt. Trotzdem ist es Usus und praktisch auch vollkommen gerechtfertigt, dass wir nach den in §§ 113—115 angegebenen Methoden die Gesammtmenge der dasselbe ausmachenden Kohlehydrate bestimmen. In der Regel unterschied man früher im Wesentlichen drei Arten von Bestandtheilen des Stärkemehles, deren einer bei längerem Zerreiben desselben mit Glaspulver und kaltem Wasser von letzterem zu jodbläuender Solution aufgenommen wurde — lösliche Stärke, Amidulin und ε Amylon (Bechamp) —; deren zweiter — Granulose (Amylin, Amylogen, α Amylon Bechamp) — den Hauptbestandtheil aller Stärkemehlarten ausmacht und sich durch Unlöslichkeit in kaltem Wasser, Löslichkeit in Speichel und nicht zu concentrirter kalter Mineralsäure, in 1—2-procentiger Natronlauge, conc. Jodkaliumlösung und gleichfalls durch die Fähigkeit Jod zu bläuen auszeichnet, während der dritte — Cellulose — in Form von Membranen vorkommt, welche die Gestalt der Stärkekörner bedingen, durch Jod zunächst nur gelb, erst nach dem Kochen mit Wasser violett gefärbt werden und sich auch durch Einwirkung von Chlorzink in Jod blaufärbende Substanz umsetzen.

---

[1]) 0,03—0,04 g bewirken bei Fröschen Anschwellung der Haut, fast vollständige Lähmung, welche mit den hinteren Extremitäten beginnt. Das Thier reagirt nicht auf Reize, zeigt überhaupt kein anderes Lebenszeichen, als nur seltene und schwache Contractionen des Herzens. Tritt nach 5—7 Tagen allmälig eine scheinbare Besserung ein, so ist diese nicht immer von Bestand, sondern das Thier erliegt mitunter noch einem Rückfall.

Vor einigen Jahren hat nun Nägeli[1]) die Ansicht entwickelt, dass es zwei verschiedene Modificationen des Amylons gebe, deren eine, die jodbläuende, er die blaue, deren zweite, Jod gelbfärbende, er die gelbe nennt. Beide sollen durch Uebergänge mit einander verbunden sein, welche sich mit Jod resp. violett, roth, rothgelb, färben und deren Verschiedenheiten möglicherweise auf ungleiche Dichtigkeitsverhältnisse zurückzuführen sind, die dementsprechend gegen lösende und chemisch verändernde Agentien ungleiche Resistenz zeigen. Die blaue Modification als die leichtest angreifbare dürfte demnach als die wenigst dichte aufzufassen sein. Es folgt die violette, dann die rothe und so weiter bis zur gelben, deren dichteste Formen die grösste Aehnlichkeit mit dem Zellstoff besitzen. Beim Kochen von Stärkemehl mit Wasser geht die blaue Modification in Lösung und durch ihre Vermittelung wird auch die gelbe von der Flüssigkeit aufgenommen. Wird erstere durch Fäulniss etc. zerstört, so scheidet sich die gelbe wieder aus. Aus der durch längeres Kochen mit Wasser hergestellten Solution letzterer (siehe oben) gewinnt man beim Eindampfen Krystalle, welche sich mit Jod höchstens gelb färben — Amylodextrin.

In den verschiedenen Stärkemehlsorten kommen die eben erwähnten Körper in ungleicher Menge vor und es kann dies vielleicht zur Charakteristik derselben verwerthet werden. Es könnte durch vergleichende Versuche z. B. festgestellt werden, wie lange eine Säure von bestimmter Concentration einzuwirken habe, bis die Blaufärbung oder Rothfärbung mit Jod aufhört.

Um die gelbe Modification, die frühere Cellulose, γ Amylon (Bechamp), zu isoliren, habe ich[2]) Digestion mit 40 Th. gesättigter Chlornatriumlösung, welche mit 1% Chlorwasserstoff versetzt ist, bei höchstens 60° und späteres Auswaschen mit Wasser und verdünntem Alkohol empfohlen. Ich habe auf diesem Wege aus Arrow-Root 3,4 %, Weizenstärke 2,3 %, Kartoffelstärke 5,7 % erhalten.

§ 244. In manchen Pflanzentheilen bemerkt man, falls Schnitte derselben mit Jodwasser betupft werden, eine Blaufärbung der Zellwände, ähnlich wie sie beim Stärkemehl vorkommt. Diese Reaction hat wohl zu der Hypothese Anlass gegeben, dass auch die Cellulose in einer jodlösenden Modification vorkommen könne.

Ich habe mich von der Richtigkeit dieser Anschauung bisher nicht überzeugen können, bin vielmehr der Ueberzeugung, dass in solchen Fällen in der betr. Zellwand neben Cellulose, welche als

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. B. 173 p. 218 (1874). Siehe auch Musculus in den Annal de Chim. et de Phys. T. 2 p. 385 (1874), Musculus u. Gruber im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 28 p. 308 (1878), Bondonneau Repert. de Pharm. T. 3 p. 231 (1875) u. Journ. de Pharm. et de Chim. T. 23 p. 34 (1875), Bechamp ib. p. 141.

[2]) Landw. Zeitschr. Jg. 1862 Mai—Septbr., Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1 p. 410 u. p. 437.

solche sich durch Resistenz gegen ein Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure erkennen lässt, andere Kohlehydrate (Amyloid) vorliegen, wahrscheinlich z. Th. von der Zusammensetzung $C^{12}H^{22}O^{11}$, die ja auch der Arabinsäure, dem Pararabin etc. zukommt. Zu untersuchen wäre wohl, ob es sich hier nicht z. Th. um Hydrocellulosen handelt, wie sie unter Einfluss von conc. Schwefelsäure, Chlorzink etc. aus Zellstoff hervorgehen können. Durch genügend lange Behandlung der Zellmasse mit obigem oxydirenden Gemisch etc. nach § 119 gehen wohl immer die blaufärbenden Substanzen verloren, die sich übrigens z. Th. auch schon beim Kochen mit Wasser lösen. Auf letzterem Wege lässt sich z. B. eine derselben aus einigen Flechten (Cetraria) etc.), die in ihren Asken und in einem Theile ihrer vegetativen Zellen sie führen, in Gemeinschaft mit Lichenin extrahiren und in diesem Falle hat sie zu der irrigen Ansicht geführt, dass das Lichenin sich mit Jod blau färbe[1]).

Durch die Untersuchungen Berg's hat sich beweisen lassen, dass, wenn man die Abkochungen der betreffenden Flechte durch Abkühlen zum Gelatiniren bringt und die zerkleinerte Gallerte mehrfach mit dest. Wasser auszieht, dann alle jodbläuende Substanz in Lösung geht. Durch Alkohol lässt sie sich — allerdings nicht ganz rein und nie frei von Aschensubstanz — aus diesen Auszügen fällen. Nach dem Trocknen bildet sie eine in kaltem Wasser grösstentheils unlösliche Masse, welche durch längeres Kochen mit Wasser nicht, wohl aber bei 2 stündiger Einwirkung verdünnter Salzsäure (2 CC. der Säure von 1,12 auf 50 CC. Wasser) bei Siedetemperatur saccharificirt wird. Die entstehende Glycose ist rechtsdrehend; da die Umwandlung ziemlich glatt vor sich geht, so lässt sich mit ihrer Hülfe die Menge der jodbläuenden Substanz, der man den Namen Flechtenstärke vorläufig geben kann, ermitteln. Letztere löst sich in Ammoniakflüssigkeit von 0,96 % ziemlich leicht und wird durch Alkohol aus dieser Solution wieder gefällt; in verdünnten Alkalilösungen scheint sie schwerlöslich zu sein, durch Diastase und Speichel wird sie nicht saccharificirt.

§ 245. Das Lichenin ist durch seine gallertbildende Eigenschaft charakterisirt, die es bei einer Verdünnung 1 : 60 noch deutlich zeigt. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, wird es von siedendem Wasser, Schweizer's Reagens, concentrirter Kalilauge (20—30 % Alkali) leicht gelöst. Aus letzterer Lösung wird es durch Alkohol in Form einer Kaliverbindung (bis zu 10 % Alkali) gefällt. In conc. Salzsäure löst es sich ebenfalls, wird

[1]) Vergl. Berg „Zur Kenntniss des in Cetraria islandica vorkommenden Lichenins und jodbläuenden Stoffes" Diss. Dorpat 1872. Die Zusammensetzung der Flechtenstärke scheint übrigens nach den Versuchen Berg's besser auf die Formel $C^6H^{10}O^5$ wie auf $C^{12}H^{22}O^{11}$ zu passen; ebenso diejenige des Lichenins.

dabei aber theilweise zersetzt, von verdünnter Salzsäure wird es noch leichter wie Flechtenstärke saccharificirt und in rechtsdrehenden, gährungsfähigen Zucker umgewandelt, so dass auch das Lichenin auf diesem Wege zur quantitativen Bestimmung gelangen kann. Ammoniakflüssigkeit löst schwer, alkoholische Kalilauge (§ 115) verändert beim Erwärmen im Autoclaven wenig. Auch das Lichenin wird durch Diastase und Speichel wenig verändert.

In den meisten Eigenschaften stimmt mit dem Lichenin die Gelose überein, d. h. der gallertbildende Bestandtheil mancher Algen[1]). Diese wird durch Schweizer's Reagens nicht gelöst, schwerer durch Säuren saccharificirt und giebt dabei Arabinose (Lactose), welche nicht gährungsfähig ist. Ein in verdünnter Salzsäure lösliches Kohlehydrat[2]), welches diese gallertbildende Substanz der Algen häufig zu begleiten scheint, unterscheidet sich vom Pararabin (§ 112) durch seine Neigung, mit Säuren Glycose zu bilden.

§ 246. Behandelt man die mit Wasser, Weingeist, sehr verdünnter Natronlauge erschöpften Rückstände von Pflanzentheilen — Thomson[3]) hat zunächst verholzte angewandt — mit Natronlauge von 1,1 spec. Gew., so geht eine Substanz in Lösung, deren Zusammensetzung Thomson zu $C^6H^{10}O^5$ ermittelte und welche er Holzgummi nannte. Aus der Natronlösung wird sie (aschenhaltig) durch Säure, am besten unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Alkohol gefällt. Getrocknet und dann mit kaltem Wasser in Berührung gebracht, löst sie sich nicht, wohl aber dann beim Kochen mit Wasser. In Natronlösung ist die Substanz linksdrehend, durch bas. Bleiacetat wird sie gefällt, durch Kochen mit verdünnter Säure in Glycose umgewandelt, durch Jod nicht gebläut. Von dem Lichenin unterscheidet sich das Holzgummi dadurch, dass ihm die Fähigkeit zu gelatiniren fehlt, von der Metarabinsäure dadurch, dass es (nach dem Trocknen) durch die 1 promille-Natronlösung nicht in Solution gebracht wird.

Aus einem parenchymatischen Gewebe (Aepfeln) hat Pfeil[4]) in analoger Weise eine dem Holzgummmi ähnliche Masse isolirt, deren Analyse aber besser auf die Formel einer Hydrocellulose $= C^{12}H^{22}O^{11}$ passt, aus Moosen isolirte Treffner und aus Algen Greenish einen dem Holzgummi entsprechenden Körper.

Zellstoffe, Lignin und verwandte Körper.

§ 247. Fremy und Terreil[1]) nahmen an, dass das Holzgewebe im Wesentlichen aus 3 verschiedenen Substanzen bestehe, welche

[1]) Vergl. Morin u. Porumbaru in Compt. rend. T. 90 p. 924 u. p. 1141 (1880).
[2]) Vergl. Greenish in den Sitz.-Ber. der Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1881 p. 39.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. B. 19 p. 146 (1879).
[4]) a. a. O.
[5]) Journ. de Pharm. et de Chim. T. 7 p. 241 (1868.)

sie als Cellulose, incrustirende Substanz und Cuticularsubstanz bezeichnen. Erstere allein soll der Einwirkung des Chlorwassers widerstehen und in der in § 116 beschriebenen Weise isolirt werden. Dass dabei immer noch einige Procent einer wahrscheinlich dem Zellstoff isomeren Substanz (Mittellamelle?) bleiben, welche erst durch Salpetersäure und Kaliumchlorat zerstört wird, übersahen die beiden Autoren.

Die Cuticularsubstanz soll allein einer Mischung von 1 Aeq. Schwefelsäure mit 4 Aeq. Wasser widerstehen und durch Einwirkung dieser, sowie durch späteres Auswaschen mit reinem und schwach alkalischem Wasser isolirt werden.

Die incrustirenden Substanzen berechnen die Verfasser aus der Differenz nach Ausführung der beiden oben erwähnten Bestimmungen.

In einer neueren Abhandlung bemerken die Verfasser, dass sie im Zellgewebe nach Erschöpfung mit neutralen Lösungsmitteln folgende wesentliche Substanzen erwarten:

Cellulose, löslich in Schweitzer'schem Reagens.

Paracellulose, löslich in demselben aber erst nach Einwirkung von Säuren.

Metacellulose (Fungin) unlöslich in dem bezeichneten Reagens.

Alle diese 3 Celluloseformen sollen in Schwefelsäurebihydrat löslich sein. (Vergl. auch § 248).

Vasculose, unlöslich in Schwefelsäurebihydrat und im Schweitzer'schen Reagens; in Alkalilaugen nur bei Anwendung erhöhten Druckes löslich. Zerstörbar durch Behandlung mit Chlorwasser und folgendes Auswaschen mit verdünnten Alkalilaugen.

Cutose, unlöslich in Schwefelsäurebihydrat und Schweitzer's Reagens, aber löslich in Alkalilaugen bei gewöhnlichem Druck.

Pectose, durch verdünnte Säuren in lösliches Pectin umwandelbar[1]).

Ich will hierzu bemerken, dass die zuletzt als Vasculose, früher als incrustirend benannte Substanz im Wesentlichen mit derjenigen übereinstimmen wird, welche ich in § 116 als Lignin bezeichnet habe. Leider kann dieselbe vom Zellstoff nicht getrennt werden, ohne dass sie eine Zersetzung erfährt und es ist deshalb nicht möglich den directen Beweis dafür beizubringen, dass sie nicht noch ein Gemenge verschiedener chemischer Individuen repräsentirt. Dass bei einzelnen Pflanzenanalysen unter den obwaltenden Verhältnissen der Zellstoff nur noch von einem einheitlichen Körper „Lignin" begleitet ist, halte ich trotzdem für wahrscheinlich. Bei Versuchen, welche Stackmann[2]) unternommen und bei welchen er

[1]) Compt. rend. T. 83 p. 1136 — 1878.

[2]) „Studien über die Zusammensetzung des Holzes" Diss. Dorpat 1878.

ligninreiche Pflanzentheile, nachdem sie durch die im Text erwähnten indifferenten Lösungsmittel, auch mit verdünnter Natronlauge und verdünnter Säure behandelt waren, prüfte, wurde vor und nach der Chloreinwirkung die Zusammensetzung, aus der Differenz aber die ohngefähre Zusammensetzung des Lignins ermittelt. Es fand sich bei mehreren Hölzern verschiedener Abstammung die für Lignin berechnete Zusammensetzung ziemlich gleich. Nachdem schon früher Fr. Schulze[1]) für das Lignin die procentische Zusammensetzung C = 55,5; H = 5,8 und O = 38,6 berechnet, erhielt Stackmann für das Lignin der Dicotylen Zahlen, welche zwischen 53,1 % und 59,6 % C, 4,4 % und 6,3 % H, 34,1 % und 38,9 % O fallen. Die Mehrzahl seiner Zahlen (Eichen, Erlen, amerikanisches Nussholz, Pappel) stimmen recht gut mit den Schulze'schen überein, nur das deutsche Nuss- und das Mahagoniholz weichen mehr von denselben ab, wahrscheinlich weil hier noch mehrere fremde Beimengungen vorhanden waren. Eine Beimengung wird in allen von Schulze und Stackmann untersuchten Dycotylen-Hölzern in namhafter Menge gewesen sein, das ist das Holzgummi, auf welches man erst nach Beendigung von Stackmanns Arbeit aufmerksam wurde. Würde dieses abgerechnet (§ 246), so würde der Kohlenstoffgehalt des Lignins noch bedeutend höher ausfallen. Bedeutende Unterschiede zeigte die Rechnung Stackmann's für die Coniferenhölzer (Tanne und Föhre); die Differenz zwischen den betreffenden Elementaranalysen führte hier zu 65,6—67,8 % C des ligninartigen Stoffes, wahrscheinlich weil den Coniferenhölzern das Holzgummi fehlt. Dementsprechend zeigten in Bezug auf die Mengen, in denen die durch Chlorwasser zerstörbare Substanz vorlag, die Coniferen Differenzen von den Dicotylen. Bei ersteren nahm die Chlorwasserbehandlung zwischen 16,1 % und 17,7 % der Holzmasse fort, bei letzteren in der Regel zwischen 20,6 % und 23,1 %; nur beim Mahagoniholze 27,5 %.

Aehnliche Erfahrungen hat dann Koroll[2]) mit sclerenchymatischem Zellgewebe gemacht (Haselnuss, Wallnuss). Er berechnet die Zusammensetzung der „incrustirenden Substanz" zu 51,5—54,2 % C; 4,8—5,5 % H und 40,1—44,7 % O und findet die Menge derselben zwischen 14,3 % und 15,7 % der Gesammtsubstanz. Für Bastzellen (Linde, Ulme) ergab sich ihm die Zusammensetzung der „incrustirenden Substanz" zu 53,6—54,9 % C; 4,9—6,0 % H; 40,1—40,4 % O und die Menge wieder zu 14,5—15,8 %.

Dagegen hatte dann in der an Cuticularsubstanz reichen äusseren Birkenrinde die durch Chlorwasser beseitigte Substanz

---

[1]) „Beitr. z. Kenntniss d. Lignins" Rostock 1856.

[2]) Quant. chem. Unters. über d. Zusammensetz. des Kork-, Bast-, Sclerenchym- und Markgewebes Diss. Dorpat 1880.

(11 %) eine ganz andere Zusammensetzung = 72,7 % C; 7,8 % H und 19,4 % O. (Vergl. § 250.)

Aus dem grösstentheils parenchymatischen Gewebe der Rübe und Cichorienwurzel, desgl. im Hollundermark wurde durch Chlorwasser so gut wie nichts fortgenommen und auch für die Substanz der Aepfel kam Pfeil zu ähnlichem Resultat[1]).

Mit den eben erwähnten Cuticularsubstanzen fällt nun wohl theilweise diejenige zusammen, welche man früher Suberin genannt hat, wobei allerdings nicht unerwähnt bleiben darf, dass wenigstens die älteren Autoren mit diesem Namen ein Gemenge bezeichneten, in welchem Fett- und Wachssubstanzen, Gerbsäuren etc. vorhanden waren[2]). Leider ist von Siewert bisher nur eine genaue Untersuchung der begleitenden Stoffe, nicht des Suberins selbst veröffentlicht worden und es sind über dasselbe unsere Kenntnisse noch sehr lückenhaft. Ich kann von ihm nur angeben, dass es in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, dass es zwar leichter als Lignin von einzelnen oxydirenden Agentien angegriffen wird, durch Chlorwasser aber wohl nicht so leicht vollständig fortgeschafft werden kann. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. wirkt äusserst heftig ein und solche von 1,4 kann eine Entzündung veranlassen. Gegen Chromsäure ist Suberin aber weit resistenter als Lignin. Ob das Suberin wirklich die Cerin- und Korksäure liefert, welche man aus den Zersetzungsproducten des Korkes isolirt hat, ist wohl noch weiter zu untersuchen.

Wenn Siewert die Menge des Suberins in der Substanz des Korkes zu 90 % annimmt, so halte ich dies für zu hoch. Ich bin der Ueberzeugung, dass der von ihm als Suberin besprochene Rückstand noch grössere Mengen wahren Zellstoffs enthalten musste. (In den äusseren Theilen der Birkenrinde fand Koroll ca. 50 % Cellulose.)

Ich halte es für möglich, dass die erhärtende Substanz mancher holzigen Pilze mit dem Suberin identisch ist[3]).

Ueber das mikrochemische Verhalten des Cutins, Lignins etc. siehe auch Vogl[4]) und Poulsen[5]). (Siehe auch § 249.)

Bei der merkwürdigen Constanz, welche bei vielen Hölzern zwischen der Menge des Zellstoffs und des Lignins etc. herrscht, kann man wohl fragen, ob hier diese beiden Substanzen neben einander oder mit einander verbunden vorkommen. In der That

---

[1]) a. a. O.

[2]) Vergl. Siewert in der Zeitschr. f. d. ges. Naturw. B. 30 p. 129 u. Journ. f. prakt. Cem. B. 104 p. 118 (1868). Siehe weiter Höhnel in den Sitz.-Ber. d. phys. math. K. d. Akad. d. W. in Wien Jg. 1877 Bot. Ztg. p. 783.

[3]) Vergl. meine Chemischen Unters. eines an Betula alba vorkommenden Pilzes". Diss. Petersb. 1864.

[4]) Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 1867 p. 16, p. 34 u. p. 60.

[5]) „Botanisk Mikrokemi" Kobenhavn 1880.

ist ja mehrfach der Versuch gemacht worden, die Zellwandsubstanz verholzter Zellen als eine besondere chemische Verbindung (Glycolignose, Glycodrupose Erdmann's) zu deuten. Von dieser nimmt Erdmann an, dass sie unter Einfluss von Salzsäure zu Glycose und Lignose oder Drupose zerfalle, während sie durch Salpetersäure unter Abspaltung von Cellulose und tiefer gehender Zersetzung des Lignose- oder Druposecomplexes zerlegt werde. Bente [1]), der an der Existenz der Glycodrupose zweifelt, zeigt, dass Holzzellen (Lignin?) beim Schmelzen mit Kalihydrat Brenzcatechin liefern.

§ 248. Der aus verschiedenen Pflanzen nach der angegebenen Methode abgeschiedene Zellstoff scheint nicht immer genau der Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5$ zu entsprechen. Aus den meisten Coniferenhölzern erhielt Stackmann ihn in einer Zusammensetzung, welche auf die Formel $5\,(C^6H^{10}O^5)+H^2O$ passen würde. In gleicher Zusammensetzung erhielt ihn Koroll aus einigen sclerenchymatischen und Bastgeweben. Aus parenchymatischen Geweben dargestellt, entsprach er bei den Untersuchungen Koroll's ungefähr der Formel $5\,(C^6H^{10}O^5)+2\,H^2O$, während die meisten Dicotylenhölzer ihn bei den Untersuchungen Stackmann's von der Zusammensetzung $5\,(C^6H^{10}O^5)+3\,H^2O$ ergaben. Bei diesen Versuchen ging der Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure diejenige mit Chlorwasser, ferner eine Extraction mit Wasser, Alkohol, schwacher Natronlauge, einprocentiger Salzsäure und einer Mischung von 1 Th. Schwefelsäure mit 4 Th. Wasser voraus. Es ist möglich, dass unter Einfluss der Schwefelsäuremischung, die ich nicht weiter zu verwenden rathe, eine Hydratisation des Zellstoffs vor sich ging und dass dies die Differenz in der Zusammensetzung bedingte. Da aber auch in Fällen, wo diese Behandlung unterblieb, solche Differenzen von der Formel $C^6H^{10}O^5$ wahrgenommen wurden, (vergl. z. B. die Dissertation Pfeil's), so bin ich doch zunächst noch geneigt, eine Abweichung mancher Zellstoffformen von letzterer Formel zu erwarten.

Pilzcellulose (vergl. § 249) zeigt häufig recht genau eine Zusammensetzung $= C^6H^{10}O^5$.

§ 249. Theilweise den eben erwähnten Zusammensetzungsdifferenzen, theilweise aber auch wohl Unterschieden in der Dichtigkeit ist es zuzuschreiben, dass man aus verschiedenen Pflanzen den Zellstoff nicht immer mit gleichen Eigenschaften abschied. Während z. B. der Zellstoff der meisten Phanerogamen

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 138 p. 1 (1866) u. Jahresber. f. Pharm. Jg. 1867 p. 9. Vergl. auch Bente in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 8 p. 476 (1875) u. Journ. f. Landwirthsch. Jg. 1876 p. 166. Vergl. auch Bevan u. Cross über Chemie der Bastfasern in den Chem. News T. 42 p. 77 u. p. 91 (1880).

sich in Schweitzer's Reagens[1]) auflöst und sich aus solcher Lösung wieder durch verdünnte Säure amorph fällen lässt, wird derjenige mancher Pilze etc. nicht oder nur äusserst schwierig und unvollständig von dem Reagens aufgenommen. Während weiter conc. Schwefelsäure und syrupöse Chlorzinklösung den Zellstoff in eine Substanz umwandelt, welche durch Jod blaugefärbt wird[2]), beobachtet man auch hier wieder in einzelnen Fällen Zellstoffformen, bei denen diese Versuche nicht gelingen[3]). Es lässt sich demnach das Schulze'sche Cellulosereagens, welches im Uebrigen für die mikrochemische Analyse nicht unwichtig ist, hier nicht zum Färben verwerthen. Auch die Umwandlung der verschiedenen Formen des Zellstoffs in Glycose unter Einfluss verdünnter Säure erfolgt mit ungleicher Schnelligkeit, und hier bemerkte Masing, dass Pilzcellulose schneller als die der Leinenfaser saccharificirt wurde[4]).

§ 250. Aus dem, was über die Isolirung des Zellstoffs gesagt wurde, geht schon hervor, dass er nicht als völlig identisch mit dem, was Physiologen und Agriculturchemiker Rohfaser nennen, sein kann. Diese wird in der Regel derart bestimmt, dass man mit Wasser, welchem 1 % Schwefelsäure zugesetzt wurde, eine halbe Stunde auskocht, darauf ebenso mit 1 procentiger Kalilauge behandelt, endlich mit reinem Wasser, mit Alkohol und Aether erschöpft und das in allen diesen Flüssigkeiten Unlösliche trocknet und wägt. In dieser Rohfaser werden wir u. A. voraussichtlich noch einen Rest des Holzgummis, Lignins und Suberins, auch einen Theil der in §§ 117 und 244 erwähnten Hydrocellulosen annehmen dürfen.

Einen Apparat, welcher zweckmässig bei der Untersuchung der Rohfaser in Anwendung kommen kann, hat Holdefleiss[5]) beschrieben.

---

[1]) Ich bereite dasselbe, indem ich Kupferoxydhydrat aus verd. Kupfervitriollösung durch Natronlauge fälle, schnell abfiltrire und abpresse, dann sogleich im Mörser mit der erforderlichen Menge 20procentiger Ammoniakflüssigkeit aufnehme.

[2]) Ein gutes Schulze'sches Cellulosereagens erhält man durch Lösen von 25 Th. trocknen Chlorzinks und 8 Th. Jodkaliums in $8^1/_2$ Th. Wasser u. Zusatz von soviel Jod wie bei kurzem Erwärmen sich lösen kann.

[3]) Ueber Pilzcellulose siehe Masing in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 9 p. 385 (1870). Richter hat neuerdings versucht — Ch. Centrbl. Jg. 1881 p. 483 — die Existenz eines besonderen Pilzzellstoffs zu läugnen, da letzterer nach längerer Einwirkung von Laugen die Eigenschaften der gewöhnlichen Cellulose erlange. Sollte dabei aber nicht gerade eine chemische Veränderung erfolgen?

[4]) Ueber Zellstoff siehe Payen in den Annal. d. scienc. nat. T. 11 p. 21, T. 14 p. 88, Fromberg in den Annal. der Chem. u. Pharm. B. 52 p. 113, Heldt u. Rochleder ib. B. 48 p. 8, Schlossberger u. Döpping ib. B. 52 p. 106, Schlossberger ib. B. 107 p. 24 (1858), Peligot in den Compt. rend. T. 63 p. 209 (1861), Knop u. Schnedermann Journ. f. prakt. Chem. B. 39 p. 363 u. B. 40 p. 389, Henneberg in den Annal d. Chem. u. Pharm. B. 146 p. 130 (1869), König in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 13 p. 242 (1874).

[5]) Vergl. Holdefleiss in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 16 p. 498 (1877) u. Landwirthsch. Jahrb. Suppl. 6 p. 101.

Procentische Zusammensetzung der besprochenen Pflanzenbestandtheile.

Name	Formel	C	H	O	N	S
Abietinsäure . . .	$C^{44}H^{64}N^{5}$	78,57	9,52	11,91	—	—
Absinthiin	$C^{40}H^{58}O^{9}$	70,38	8,50	21,12	—	—
Achilleïn	$C^{20}H^{38}N^{2}O^{15}$	43,84	6,96	43,84	5,12	—
Aconitin	$C^{33}H^{43}NO^{12}$	61,39	6,67	29,77	2,17	—
Aconitsäure . . .	$C^{6}H^{6}O^{6}$	41,38	3,45	55,17	—	—
Adansonin	$C^{48}H^{72}O^{33}$	48,30	5,95	45,75	—	—
Aepfelsäure . . .	$C^{4}H^{6}O^{5}$	35,82	4,48	59,70	—	—
Aesculin	$C^{21}H^{24}O^{13}$	52,07	4,96	42,97	—	—
Aethylalkohol . . .	$C^{2}H^{6}O$	52,17	13,04	34,79	—	—
Albumin	?	52,45b. 53,97	6,81 bis 7,77	22,21b. 23,50	15,65b. 15,92	0,8
Alizarin	$C^{14}H^{8}O^{3}$	75,00	3,57	21,44	—	—
Alkannin	$C^{15}H^{14}O^{4}$	69,72	5,42	24,86	—	—
Amanitin	$C^{5}H^{14}NO$	57,69	13,46	15,38	13,46	—
Amygdalin . . .	$C^{20}H^{27}NO^{11}$	52,51	5,91	38,52	3,06	—
Amyrin	$C^{25}H^{42}O$	83,49	11,79	4,73	—	—
Anacardsäure . . .	$C^{44}H^{64}O^{7}$?	75,04	9,07	15,89	—	—
Anenonin	$C^{15}H^{12}O^{6}$?	62,50	4,17	33,33	—	—
Anethol	$C^{10}H^{12}O$	81,08	8,11	10,81	—	—
Angelicasäure . . .	$C^{5}H^{8}O^{2}$	60,00	8,00	32,00	—	—
Antiarin	$C^{14}H^{20}O^{5}$	62,68	7,46	29,85	—	—
Apiin	$C^{27}H^{32}O^{16}$	52,9	5,2	41,9	—	—
Arabinsäure . . .	$C^{12}H^{22}O^{11}$	42,10	6,43	51,47	—	—
Arachinsäure . . .	$C^{20}H^{40}O^{2}$	76,92	12,82	10,26	—	—
Arbutin	$C^{25}H^{34}O^{14}$	53,7	6,1	40,2	—	—
Aribin	$C^{28}H^{20}N^{4}$	78,43	5,68	—	15,89	—
Aricin	$C^{23}H^{26}N^{2}O^{4}$	70,05	6,59	16,25	7,11	—
Asclepin	$C^{20}H^{34}O^{3}$	74,54	10,56	14,90	—	—
Asparagin	$C^{4}H^{8}N^{2}O^{3}$	36,36	6,06	36,37	21,21	—
Aspidospermin . .	$C^{22}H^{30}N^{2}O^{2}$	74,57	8,48	9,04	7,91	—
Athamantin . . .	$C^{24}H^{30}O^{7}$	66,98	6,98	26,04	—	—
Atherospermin . .	$C^{30}H^{40}N^{2}O^{5}$	70,87	7,87	15,75	5,51	—
Atropin	$C^{17}H^{23}NO^{3}$	70,58	7,95	16,60	4,84	—

Name	Formel	C	H	O	N	S
Baldriansäure . .	$C^5H^{10}O^2$	58,82	9,80	31,37	—	—
Barbaloïn	$C^{17}H^{20}O^7$?	60,71	5,95	33,34	—	—
Bassorin	$C^{12}H^{22}O^{11}$	42,10	6,43	51,47	—	—
Beberin	$C^{19}H^{21}NO^3$	73,31	6,75	15,44	4,50	—
Benzaldehyd . . .	C^7H^6O	79,24	5,65	15,11	—	—
Benzoësäure . . .	$C^7H^6O^2$	68,85	4,92	26,23	—	—
Benzohelicin . . .	$C^{20}H^{20}O^8$	61,86	5,15	32,99	—	—
Berberin	$C^{20}H^{17}NO^4$	71,64	5,08	19,10	4,18	—
Bernsteinsäure . .	$C^4H^6O^4$	40,68	5,09	54,23	—	—
Betaïn	$C^5H^{13}NO^3$	44,44	9,63	35,55	10,37	—
Betaorcin	$C^8H^{10}O^2$	69,56	7,24	23,20	—	—
Betulin	$C^{36}H^{60}O^2$	82,57	11,36	6,06	—	—
Bixin	$C^{28}H^{34}O^5$	74,66	7,55	17,78	—	—
Boheasäure . . .	$C^7H^{10}O^6$	44,21	5,26	50,53	—	—
Borneol	$C^{10}H^{18}O$	77,92	11,69	10,39	—	—
Brasilin	$C^{16}H^{14}O^5$	67,11	5,43	27,46	—	—
Brenzcatechin . . .	$C^6H^6O^2$	65,45	5,16	29,09	—	—
Brucin	$C^{23}H^{26}N^2O^4$	70,00	6,64	16,26	7,10	—
Bryonin	$C^{48}H^{80}O^{19}$	60,00	8,33	31,66	—	—
Bryoidin	$C^{20}H^{38}O^3$	73,62	11,66	14,72	—	—
Buttersäure . . .	$C^4H^8O^2$	54,55	9,09	36,36	—	—
Butylalkohol . . .	$C^4H^{10}O$	64,80	13,51	21,62	—	—
Caffeïn	$C^8H^{10}N^4O^2$	49,48	5,15	16,51	28,86	—
Caïlcedrin	?	64,9	7,6	27,5	—	—
Caïncin	?	58,24	7,38	34,38	—	—
Callutannsäure . .	$C^{14}H^{14}O^9$?	51,53	4,30	44,17	—	—
Camphor	$C^{10}H^{16}O$	78,94	10,53	10,53	—	—
Caprinaldehyd . .	$C^{10}H^{20}O$	76,92	12,82	10,26	—	—
Caprinsäure . . .	$C^{10}H^{20}O^2$	69,76	11,62	18,61	—	—
Capronsäure . . .	$C^6H^{12}O^2$	62,07	10,35	27,58	—	—
Caprylalkohol . . .	$C^8H^{18}O$	73,84	13,84	12,32	—	—
Caprylsäure . . .	$C^8H^{16}O^2$	66,67	11,11	22,22	—	—
Capaloïn	$C^{16}H^{20}O^7$?	59,26	6,17	34,57	—	—
Capsaïcin	$C^9H^{14}O^2$	70,00	9,29	20,71	—	—
Cardol	$C^{21}H^{30}O^2$?	80,25	9,55	10,20	—	—
Carotin	$C^{18}H^{24}O$	84,37	9,37	6,26	—	—
Carthamin	$C^{14}H^{16}O^7$	56,75	5,40	37,85	—	—
Carvol	$C^{10}H^{14}O$	80,00	9,33	10,77	—	—
Caryophyllin . . .	$C^{10}H^{16}O$	78,94	10,53	10,53	—	—
Catechin	$C^{19}H^{18}O^8$	60,96	4,81	34,23	—	—
Catechugerbsäure .	$C^{38}H^{34}O^{15}$	62,46	4,66	32,88	—	—
Cathartomannit . .	$C^6H^{14}O^6$	39,56	7,69	52,75	—	—
Cathartinsäure . .	?	57,57	5,12	34,96	1,50	0,85
Cellulose	$C^6H^{10}O^5$	44,44	6,17	49,39	—	—

Name	Formel	C	H	O	N	S
Cerinsäure	?	64,23	8,77	27,00	—	—
Cerotinsäure . . .	$C^{27}H^{54}O^{2}$	79,02	13,17	7,81	—	—
Cerotylalkohol . .	$C^{27}H^{56}O$	81,81	14,14	4,05	—	—
Cetrarsäure . . .	$C^{18}H^{16}O^{8}$	60,00	4,44	35,56	—	—
Cetylalkohol . . .	$C^{16}H^{34}O$	78,68	13,95	7,37	—	—
Chelidonin	$C^{19}H^{17}N^{3}O^{3}$	68,06	5,08	14,32	12,54	—
Chelidonsäure. . .	$C^{7}H^{4}O^{6}$	45,65	2,17	52,24	—	—
Chinagerbsäure . .	$C^{42}H^{60}O^{35}$?	44,84	5,33	49,83	—	—
Chinamin	$C^{19}H^{24}N^{2}O^{2}$	73,08	7,69	10,25	8,98	—
Chinaroth	$C^{12}H^{14}O^{7}$?	53,33	5,19	41,48	—	—
Chinasäure. . . .	$C^{7}H^{12}O^{6}$	43,75	6,30	50,19	—	—
Chinin u. Conchinin	$C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$	75,02	6,66	10,43	8,64	—
Chinovagerbsäure .	$C^{28}H^{38}O^{17}$	52,01	5,88	42,11	—	—
Chinovaroth . . .	$C^{12}H^{12}O^{5}$	61,01	5,15	33,64	—	—
Chlorogenin . . .	$C^{21}H^{20}NO^{4}H^{2}O$	65,97	5,75	20,95	7,33	—
Chlorophyllan (1,37 P.)	?	73,4	9,7	9,57	5,62	—
Cholesterin . . .	$C^{30}H^{52}O$	84,11	12,15	3,74	—	—
Cholin	$C^{5}H^{15}NO^{2}$	49,59	12,39	26,44	11,57	—
Chrysarobin . . .	$C^{30}H^{26}O^{7}$	72,31	5,22	22,47	—	—
Chrysorhamnin . .	$C^{28}H^{22}O^{11}$	58,23	4,64	37,13	—	—
Chrysophansäure . .	$C^{15}H^{10}O^{4}$	70,87	3,94	25,19	—	—
Chrysopikrin . . .	$C^{19}H^{14}O^{5}$?	70,81	4,35	24,84	—	—
Cinchonin, Cinchonidin	$C^{19}H^{22}N^{2}O$	77,55	7,48	5,44	9,53	—
Cinnameïn	$C^{16}H^{14}O^{2}$	80,67	5,88	13,45	—	—
Citronensäure. . .	$C^{6}H^{8}O^{7}$	37,50	4,17	58,33	—	—
Cnicin	$C^{42}H^{56}O^{15}$?	63,00	7,00	30,00	—	—
Cocaïn	$C^{16}H^{19}NO^{8}$	66,44	6,57	22,15	4,84	—
Codeïn	$C^{18}H^{21}NO^{3}$	72,24	7,02	16,06	4,68	—
Colchiceïn	$C^{17}H^{21}NO^{5}$	63,44	6,58	25,20	4,38	—
Colchicin	$C^{17}H^{23}NO^{6}$	60,53	6,82	28,50	4,15	—
Colocynthin . . .	$C^{56}H^{84}O^{23}$?	59,78	7,47	32,75	—	—
Columbin	$C^{21}H^{22}O^{7}$	65,28	5,69	29,03	—	—
Conessin (Wrightin)	?	78,3	11,2	?	?	—
Conglutin	?	50,24	6,81	24,13	18,37	0,45
Coniferin	$C^{16}H^{22}O^{8}$	56,14	6,43	37,43	—	—
Coniin	$C^{8}H^{15}N$	76,81	12,00	—	11,20	—
Convallamarin . .	$C^{23}H^{44}O^{12}$	53,91	8,59	37,50	—	—
Convallarin . . .	$C^{34}H^{62}O^{11}$	63,16	9,60	27,24	—	—
Convolvulin . . .	$C^{31}H^{50}O^{16}$	54,87	7,37	37,76	—	—
Conydrin	$C^{8}H^{17}NO$	67,12	11,89	11,19	9,79	—
Coriamyrtin . . .	$C^{20}H^{24}O^{7}$	63,86	6,38	29,76	—	—
Cotoïn	$C^{22}H^{18}O^{6}$	69,84	4,76	25,39	—	—
Crocin	$C^{48}H^{60}O^{18}$	62,33	6,49	31,17	—	—
Crotonsäure . . .	$C^{4}H^{6}O^{2}$	55,81	6,99	37,20	—	—

Name	Formel	C	H	O	N	S
Cubebin	$C^{10}H^{10}O^{3}$	67,42	5,62	26,96	—	—
Cumarin	$C^{9}H^{6}O^{2}$	73,97	4,11	21,92	—	—
Curaçaoaloïn	$C^{15}H^{17}O^{7}$	58,22	5,50	36,28	—	—
Curarin	$C^{18}H^{35}N$?	81,51	13,21	—	5,28	—
Curcumin	$C^{10}H^{10}O^{3}$	67,41	5,62	26,96	—	—
Cusconin	$C^{23}H^{26}N^{2}O^{4}$	70,05	6,59	16,25	7,11	—
Cyanwasserstoff	CNH	44,44	3,70	—	51,85	—
Cyclamin	$C^{20}H^{34}O^{10}$	55,29	7,83	36,87	—	—
Cyclopin	$C^{14}H^{18}O^{12}$	44,44	4,76	51,80	—	—
Cytisin	$C^{20}H^{27}N^{3}O$	73,85	8,31	4,92	12,92	—
Daphnin	$C^{31}H^{34}O^{19}$	52,39	4,78	42,83	—	—
Datiscin	$C^{21}H^{22}O^{12}$	54,08	4,72	41,20	—	—
Delphinin	$C^{22}H^{35}NO^{6}$	64,55	8,66	23,47	3,42	—
Delphinoïdin	$C^{42}H^{68}N^{2}O^{7}$	70,9	9,5	15,6	3,9	—
Dextrin	$C^{6}H^{10}O^{5}$	44,44	6,17	49,39	—	—
Digitalin	$C^{5}H^{8}O^{2}$?	59,95	8,05	32,00	—	—
Digitonin	$C^{31}H^{52}O^{17}$?	53,21	7,60	39,19	—	—
Digitoxin	$C^{21}H^{32}O^{7}$	63,60	8,50	27,90	—	—
Ditaïn	$C^{22}H^{30}N^{2}O^{4}$	68,39	7,77	16,58	7,25	—
Dulcamarin	$C^{22}H^{34}O^{10}$	57,64	7,42	34,94	—	—
Dulcit	$C^{6}H^{14}O^{6}$	39,56	7,69	52,75	—	—
Eichenrindengerbstoff	$C^{28}H^{16}O^{16}$	53,85	5,13	41,02	—	—
Elaterin	$C^{20}H^{28}O^{5}$	68,96	8,04	23,00	—	—
Ellagengerbsäure	$C^{14}H^{10}O^{10}$	49,69	3,16	47,25	—	—
Ellagsäure	$C^{14}H^{6}O^{8}$	55,63	1,99	42,38	—	—
Emodin	$C^{15}H^{10}O^{5}$	66,67	3,70	30,63	—	—
Emulsin	?	48,78	7,73	24,67	18,82	?
Ericolin	$C^{34}H^{56}O^{21}$	51,00	7,00	42,00	—	—
Erythrit	$C^{4}H^{10}O^{4}$	39,34	8,20	52,46	—	—
Erythrocentaurin	$C^{27}H^{24}O^{8}$	68,07	5,04	26,89	—	—
Essigsäure	$C^{2}H^{4}O^{2}$	40,00	6,66	53,33	—	—
Eugenin	$C^{10}H^{12}O^{2}$	73,17	7,32	19,51	—	—
Eugenol	$C^{10}H^{12}O^{2}$	73,17	7,32	19,51	—	—
Euphorbon	$C^{15}H^{24}O$	81,82	11,04	7,14	—	—
Evernsäure	$C^{17}H^{16}O^{7}$	61,44	4,82	33,74	—	—
Everninsäure	$C^{9}H^{10}O^{4}$	59,34	5,49	35,17	—	—
Ferulasäure	$C^{10}H^{10}O^{4}$	61,23	6,12	32,65	—	—
Filicin	$C^{26}H^{30}O^{9}$	64,20	6,17	29,63	—	—
Flechtenstärke	$C^{6}H^{10}O^{5}$	44,44	6,17	49,39	—	—
Frangulinsäure	$C^{16}H^{12}O^{5}$	67,6	4,2	38,2	—	—
Fraxin	$C^{54}H^{62}O^{35}$	51,02	4,89	44,89	—	—
Fruchtzucker	$C^{6}H^{12}O^{6}$	40,00	6,66	53,33	—	—
Fumarsäure	$C^{4}H^{4}O^{4}$	41,38	3,45	55,17	—	—
Galactose	$C^{6}H^{12}O^{6}$	40,00	6,66	53,33	—	—

Name	Formel	C	H	O	N	S
Galitannsäure . . .	$C^7H^8O^5$?	48,84	4,65	46,51	—	—
Gallussäure . . .	$C^7H^6O^5$	49,49	3,65	46,86	—	—
Gardenin	$C^{14}H^{12}O^3$	60,85	4,75	34,40	—	—
Gelsemin	$C^{11}H^{19}NO^2$	67,00	9,64	16,30	7,10	—
Gentisin	$C^{14}H^{10}O^5$	65,11	3,87	31,02	—	—
Gliadin	?	52,60	7,00	21,49	18,06	0,85
Globularin	$C^{30}H^{44}O^{14}$	57,32	7,01	35,67	—	—
Glutencaseïn . . .	?	51,0	6,7	25,4	16,1	0,8
Glycerin	$C^3H^8O^3$	39,13	8,70	52,17	—	—
Glycolsäure . . .	$C^2H^4O^3$	31,58	5,26	63,16	—	—
Glycyrrhizinsäure .	$C^{44}H^{63}NO^{18}$	59,12	7,05	32,66	1,17	—
Gratiolin	$C^{20}H^{34}O^7$	62,17	8,81	29,02	—	—
Grönhartin	$C^{30}H^{26}O^6$?	74,6	5,3	21,1	—	—
Gyrophorasäure . .	$C^{36}H^{36}O^{15}$	60,81	4,90	34,29	—	—
Haematoxylin . . .	$C^{16}H^{14}O^6$	63,57	4,63	31,79	—	—
Harmalin	$C^{13}H^{14}N^2O$	72,90	6,54	7,48	13,08	—
Harmin	$C^{13}H^{12}N^2O$	73,58	5,67	7,54	13,21	—
Hederasäure . . .	$C^{15}H^{26}O^4$	66,66	9,63	23,71	—	—
Helenin	$C^{21}H^{28}O^3$	76,83	8,53	14,64	—	—
Helleboreïn . . .	$C^{26}H^{44}O^{15}$	52,35	7,38	40,27	—	—
Helleborin	$C^{36}H^{42}O^6$	75,78	7,37	16,85	—	—
Heptylalkohol . . .	$C^7H^{16}O$	72,41	13,79	13,79	—	—
Hesperidin	$C^{22}H^{26}O^{12}$	54,77	5,39	39,84	—	—
Hydrocarotin . . .	$C^{18}H^{30}O$	82,44	11,41	6,15	—	—
Hydrochinon . . .	$C^6H^6O^2$	65,45	5,16	29,09	—	—
Hyoscin	$C^{17}H^{23}NO^3$	70,58	7,95	16,16	4,84	—
Hyoscyamin . . .	$C^{17}H^{23}NO^3$	70,58	7,95	16,60	4,84	—
Indican	$C^{52}H^{62}N^2O^{34}$?	49,60	4,92	43,26	2,22	—
Indigblau	C^8H^5NO	73,28	3,82	12,22	10,68	—
Inosit	$C^6H^{12}O^6$	40,00	6,66	53,34	—	—
Inulin	$C^6H^{10}O^5$	44,44	6,17	49,39	—	—
Ipecacuanhagerbstoff	$C^{14}H^{18}O^7$?	56,37	6,04	37,59	—	—
Isodulcit	$C^6H^{14}O^6$	39,56	7,69	52,75	—	—
Jalapin	$C^{34}H^{56}O^{16}$	56,66	7,77	35,57	—	—
Jervin	$C^{27}H^{47}N^2O^8$	61,03	8,56	25,27	5,14	—
Kämpferid	?	64,48	4,40	31,20	—	—
Kaffeegerbsäure . .	$C^{14}H^{16}O^7$	56,75	5,41	37,84	—	—
Kautschouk . . .	$C^{10}H^{16}$	88,24	11,76	—	—	—
Kosin	$C^{31}H^{38}O^{10}$	65,26	6,66	28,07	—	—
Lactucerin	$C^{30}H^{48}O^2$	81,81	11,04	7,14	—	—
Laserpitin	$C^{24}H^{36}O^7$	66,05	8,26	25,69	—	—
Laurocerasin . . .	$C^{40}H^{53}NO^{23}$	52,47	5,79	40,23	1,53	—
Laurostearinsäure .	$C^{12}H^{24}O^2$	72,09	12,04	15,87	—	—
Lecanorsäure . . .	$C^{16}H^{14}O^7$	60,37	4,40	35,23	—	—

Name	Formel	C	H	O	N	S
Legumin	?	51,47	7,02	24,29	16,82	0,40
Levulin	$C^6H^{10}O^5$	44,44	6,17	49,39	—	—
Leucin	$C^6H^{13}NO^2$	54,96	9,92	24,43	10,69	—
Lichenin	$C^6H^{10}O^5$	44,44	6,17	49,39	—	—
Lignin conf. p. 258	—	—	—	—	—	—
Limonin	$C^{26}H^{30}O^8$	66,38	6,48	27,23	—	—
Linin	?	62,92	4,72	32,36	—	—
Lupinin (Glycos.) .	$C^{29}H^{32}O^{16}$	54,63	5,47	39,90	—	—
Luteolin	$C^{12}H^8O^5$	62,07	3,45	34,48	—	—
Maclurin	$C^{15}H^{12}O^8$	56,25	3,75	40,00	—	—
Maleïnsäure . . .	$C^4H^4O^4$	41,38	3,45	55,17	—	—
Maltose	$C^{12}H^{22}O^{11}$	42,10	6,43	51,47	—	—
Mannit	$C^6H^{14}O^6$	39,56	7,69	52,75	—	—
Meconsäure . . .	$C^7H^4O^7$	42,0	2,0	56,0	—	—
Meconin	$C^{10}H^{10}O^4$	61,85	5,15	33,00	—	—
Melanthin	$C^{20}H^{33}O^7$	62,4	9,0	28,6	—	—
Melezitose	$C^{12}H^{22}O^{11}$	42,10	6,43	51,47	—	—
Melissylalkohol . .	$C^{30}H^{62}O$	82,19	14,15	3,66	—	—
Melitose	$C^{12}H^{22}O^{11}$	42,10	6,43	51,47	—	—
Menispermin . . .	$C^{18}H^{24}N^2O^2$?	72,00	8,00	10,65	9,35	—
Menthol.	$C^{10}H^{20}O$	76,93	12,82	10,25	—	—
Menyanthin . . .	$C^{22}H^{36}O^{11}$	55,46	7,56	36,98	—	—
Metagummisäure . .	$C^{12}H^{22}O^{11}$	42,10	6,43	51,47	—	—
Methylalkohol . . .	CH^4O	37,50	12,50	50,00	—	—
Methylamin . . .	CH^5N	38,71	16,13	—	45,17	—
Methylconiin . . .	$C^9H^{17}N$	77,69	12,23	—	10,07	—
Methysticin . . .	?	65,85	5,64	28,51	—	—
Milchsäure	$C^3H^6O^3$	40,00	6,66	53,34	—	—
Milchzucker . . .	$C^{12}H^{22}O^{11}$	42,10	6,43	51,47	—	—
Mongumosäure . .	$C^{12}H^{10}O^4$	66,0	4,6	29,3	—	—
Morphin	$C^{17}H^{19}NO^3$	71,58	6,67	16,84	4,91	—
Morin	$C^{15}H^{10}O^7$	59,61	3,31	37,08	—	—
Moschatin	$C^{21}H^{27}NO^7$?	68,22	6,66	27,65	3,45	—
Mucedin	?	54,11	6,90	21,48	16,63	0,88
Muscarin	$C^5H^{13}NO^2$	50,42	10,92	26,89	11,77	—
Mycose	$C^{12}H^{22}O^{11}$	42,10	6,43	51,47	—	—
Myristinsäure . . .	$C^{14}H^{28}O^2$	73,68	12,28	14,04	—	—
Myronsäure . . .	$C^{10}H^{19}NS^2O^{10}$	31,83	5,04	42,42	3,72	16,99
Narceïn	$C^{23}H^{29}NO^9$	59,63	6,28	31,09	3,02	—
Narcotin	$C^{22}H^{23}NO^7$	63,92	5,57	27,12	3,39	—
Naringin	$C^{23}H^{26}O^{12}$	55,6	5,6	38,8	—	—
Natalaloïn	$C^{16}H^{19}O^7$?	59,44	5,88	34,68	—	—
Nepalin	$C^{36}H^{49}NO^{12}$	63,09	7,47	27,32	2,12	—
Nicotin	$C^{10}H^{14}N^2$	74,08	8,64	—	17,28	—

Name	Formel	C	H	O	N	S
Nucit	$C^6H^{12}O^6$	40,00	6,66	53,33	—	—
Oelsäure	$C^{18}H^{34}O^2$	76,59	12,06	11,35	—	—
Oenanthsäure	$C^7H^{14}O^2$	64,12	11,44	24,44	—	—
Ononin	$C^{30}H^{34}O^{13}$	59,80	5,64	34,56	—	—
Orcin	$C^7H^8O^2$	67,76	6,45	25,81	—	—
Orsellinsäure	$C^8H^8O^4$	57,15	4,76	38,09	—	—
Ostruthin	$C^{14}H^{17}O^2$?	77,07	7,95	14,98	—	—
Oxalsäure	$C^2H^2O^4$	26,66	2,22	71,11	—	—
Oxyacanthin	$C^{32}H^{46}N^2O^{11}$	60,57	7,26	27,76	4,42	—
Paeoniofluorescin	$C^{18}H^{10}O^2 + H^2O$	71,38	5,89	24,73	—	—
Palmitinsäure	$C^{16}H^{32}O^2$	75,00	12,50	12,50	—	—
Papaverin	$C^{20}H^{21}NO^4$	70,79	6,20	18,88	4,13	—
Pararabin	$C^{12}H^{22}O^{11}$	42,10	6,43	51,47	—	—
Parellsäure	$C^9H^6O^4$	60,67	3,37	35,96	—	—
Paracotoïn	$C^{19}H^{12}O^6$	67,85	3,57	28,58	—	—
Paricin	$C^{16}H^{18}N^2O$	75,59	7,09	6,29	11,02	—
Paridin	$C^{16}H^{28}O^7$	57,83	8,43	33,74	—	—
Parillin	$C^{14}H^{24}O^2$	60,4	9,0	30,6	—	—
Paytin	$C^{21}H^{20}N^2O$	79,74	6,33	5,06	8,86	—
Peucedanin	$C^{12}H^{12}O^3$	70,58	5,88	23,54	—	—
Philyrin	$C^{27}H^{34}O^{11}$	60,67	6,37	32,96	—	—
Phlorizin	$C^{21}H^{24}O^{10}$	56,15	5,81	38,04	—	—
Phloroglucin	$C^6H^6O^3$	57,13	4,76	38,11	—	—
Physalin	$C^{14}H^{16}O^5$	63,64	6,06	30,30	—	—
Physostigmin	$C^{15}H^{21}N^3O^2$	65,49	7,64	11,60	15,27	—
Phytosterin	$C^{26}H^{44}O$	83,87	11,83	4,30	—	—
Pikropodophyllin	?	67,71	5,88	26,41	—	—
Pikroroccellin	$C^{27}N^{29}N^3O^5$	68,08	6,31	17,05	8,56	—
Pikrotoxin	$C^{12}H^{14}O^5$	60,50	5,88	33,62	—	—
Pilocarpin	$C^{23}H^{34}N^4O^4$	64,18	7,91	14,89	13,02	—
Pimarsäure	$C^{20}H^{30}O^2$	79,47	9,93	10,59	—	—
Pinipikrin	$C^{22}H^{36}O^{11}$	55,46	7,56	36,98	—	—
Pinit	$C^6H^{12}O^5$	43,9	7,2	48,9	—	—
Piperin	$C^{17}H^{19}NO^3$	71,58	6,67	16,84	4,91	—
Pipitzahoinsäure	$C^{15}H^{20}O^3$	72,58	8,06	19,36	—	—
Populin	$C^{20}H^{26}O^{10}$	56,34	6,10	37,56	—	—
Propionsäure	$C^3H^6O^2$	48,65	8,11	43,24	—	—
Propylalkohol	C^3H^8O	60,00	13,33	26,66	—	—
Protocatechusäure	$C^7H^6O^4$	54,54	3,90	41,56	—	—
Purpurin	$C^{14}H^8O^5$	65,62	3,13	31,25	—	—
Pyrogallussäure	$C^6H^6O^3$	57,13	4,76	38,11	—	—
Quassin	$C^{10}H^{12}O^3$	66,67	6,67	26,66	—	—
Quercetin	$C^{15}H^{12}O^7$	59,21	3,95	36,84	—	—
Quercit	$C^6H^{12}O^5$	43,9	7,2	48,9	—	—

Name	Formel	C	H	O	N	S
Quercitrin	$C^{15}H^{14}O^{8}$	55,90	4,35	39,75	—	—
Ratanhiagerbsäure .	$C^{20}H^{20}O^{9}$	59,40	4,95	35,65	—	—
Ratanhiaroth . . .	$C^{20}H^{18}O^{8}$	62,17	4,81	33,02	—	—
Resorcin	$C^{6}H^{6}O^{2}$	65,45	5,16	29,09	—	—
Rhinacanthin . . .	$C^{14}H^{18}O^{4}$?	67,20	7,20	25,40	—	—
Rhoeadin	$C^{21}H^{21}NO^{6}$	65,79	5,48	25,08	3,65	—
Ricinölsäure . . .	$C^{18}H^{34}O^{3}$	72,48	11,41	16,11	—	—
Roccellasäure . . .	$C^{17}H^{32}O^{4}$	68,00	10,66	21,34	—	—
Rohrzucker . . .	$C^{12}H^{22}O^{11}$	42,10	6,43	51,47	—	—
Rottlerin	$C^{20}H^{34}O^{4}$	71,00	10,05	18,95	—	—
Ruberythrinsäure .	$C^{56}H^{62}O^{31}$	54,64	5,04	40,32	—	—
Rubian	$C^{56}H^{68}O^{30}$?	55,08	5,57	39,35	—	—
Rubichlorsäure . .	$C^{14}H^{16}O^{9}$?	51,22	4,88	43,90	—	—
Sabadillin	$C^{41}H^{66}N^{2}O^{13}$?	61,29	8,85	26,40	3,46	—
Sabatrin	$C^{51}H^{86}N^{2}O^{17}$	61,69	8,78	26,76	2,77	—
Salicin	$C^{13}H^{18}O^{7}$	54,54	6,29	39,17	—	—
Salicylige Säure . .	$C^{7}H^{6}O^{2}$	68,85	4,92	26,23	—	—
Salicylsäure . . .	$C^{7}H^{6}O^{3}$	60,87	4,42	34,78	—	—
Sanguinarin . . .	$C^{19}H^{17}NO^{4}$	70,59	5,26	19,82	4,33	—
Santalin	$C^{15}H^{14}O^{5}$?	65,69	5,11	29,20	—	—
Santonin	$C^{15}H^{18}O^{3}$	73,17	7,32	19,51	—	—
Saponin.	$C^{52}H^{86}O^{26}$?	55,4	7,6	36,9	—	—
Scleromucin . . .	?	29,67	6,44	?	6,41	(26,8 % Asche)
Scleroxanthin . . .	$C^{10}H^{10}O^{4}$	61,8	5,1	32,0	—	—
Sclerotinsäure . . .	?	40,0	5,2	50,6	4,2	—
Scoparin	$C^{21}H^{22}O^{5}$?	58,06	5,06	36,87	—	—
Sinalbin.	$C^{30}H^{44}N^{2}S^{2}O^{18}$	47,87	5,85	34,05	3,72	8,51
Sinapin schwefelblausaur.	$C^{17}H^{24}N^{2}SO^{5}$	55,43	6,53	21,74	7,61	8,69
Sinistrin	$C^{6}H^{10}O^{5}$	44,44	6,17	49,39	—	—
Socotora-Aloïn . .	$C^{16}H^{18}O^{7}$	59,63	5,59	34,78	—	—
Solanin	$C^{42}H^{87}NO^{15}$	60,66	8,78	28,88	1,68	—
Sorbin	$C^{6}H^{12}O^{6}$	40,00	6,66	53,34	—	—
Sparteïn	$C^{8}H^{13}N$	78,05	10,57	—	11,38	—
Stärkmehl . . .	$C^{6}H^{10}O^{5}$	44,44	6,17	49,39	—	—
Staphisagrin . . .	$C^{22}H^{32}NO^{5}$	67,5	8,4	20,5	3,6	—
Stearinsäure . . .	$C^{18}H^{36}O^{2}$	76,06	12,68	11,26	—	—
Strychnin	$C^{21}H^{22}N^{2}O^{2}$	77,24	6,54	7,30	8,92	—
Styracin	$C^{18}H^{16}O^{2}$	81,82	6,06	12,12	—	—
Styrol	$C^{8}H^{8}$	92,31	7,69	—	—	—
Syringin	$C^{19}H^{28}O^{5}$	54,81	6,73	38,46	—	—
Tannaspidsäure . .	$C^{26}H^{28}O^{11}$	60,46	5,42	34,12	—	—
Tannin	$C^{27}H^{22}O^{17}$	52,42	3,56	44,02	—	—
Terpene	$C^{10}H^{16}$, $C^{15}H^{24}$ und $C^{20}H^{32}$	88,23	11,77	—	—	—

Name	Formel	C	H	O	N	S
Thebaïn.	$C^{19}H^{21}NO^3$	73,31	6,75	15,44	4,50	—
Theobromin . . .	$C^7H^8N^4O^2$	46,67	4,44	17,78	31,11	—
Thevetin	$C^{54}H^{84}O^{24}$	58,06	7,53	34,41	—	—
Thujin	$C^{20}H^{22}O^{12}$	52,86	4,84	42,30	—	—
Thymol	$C^{10}H^{14}O$	80,00	9,33	10,77	—	—
Traubensäure . . .	$C^4H^6O^6$	32,0	4,0	64,0	—	—
Traubenzucker . .	$C^6H^{12}O^6$	40,00	6,66	54,34	—	—
Trimethylamin . .	C^3H^9N	61,02	15,25	—	23,73	—
Triticin	$C^{12}H^{22}O^{11}$	42,10	6,43	51,47	—	—
Turpethin	$C^{34}H^{56}O^{16}$	56,66	7,77	35,57	—	—
Tyrosin	$C^9H^{11}NO^3$	59,66	6,07	26,54	7,73	—
Umbelliferon . . .	$C^9H^6O^3$	66,66	3,71	29,63	—	—
Usninsäure. . . .	$C^{18}H^{18}O^8$	59,39	4,94	35,36	—	—
Vanillin.	$C^8H^8O^3$	63,13	5,26	31,58	—	—
Veratrin	$C^{52}H^{86}N^2N^{15}$?	64,42	8,70	23,97	2,91	—
Veratroïdin . . .	$C^{24}H^{37}NO^7$?	63,8	8,2	24,9	3,1	—
Vitellin (Paranuss) .	?	52,29	7,24	21,06	18,09	1,32
Vulpinsäure . . .	$C^{17}H^{14}O^5$	70,81	4,35	24,84	—	—
Weinsäure	$C^4H^6O^6$	32,0	4,0	64,0	—	—
Xanthorrhamnin . .	$C^{48}H^{66}O^{29}$	51,08	5,83	43,09	—	—
Zimmtaldehyd . .	C^9H^8O	81,81	6,06	12,13	—	—
Zimmtsäure . . .	$C^9H^8O^2$	72,97	5,41	21,62	—	—

Zusammensetzung der wichtigeren Pflanzenbestandtheile, nach dem Kohlenstoffgehalt geordnet.

C	H	O	N	S	Name
26,66	2,22	71,11	—	—	Oxalsäure
31,58	5,26	63,16	—	—	Glycolsäure
31,81	5,04	42,42	3,72	16,99	Myronsäure
32,0	4,0	64,0	—	—	Wein- und Traubensäure
35,82	4,48	59,70	—	—	Aepfelsäure
36,36	6,06	36,37	21,21	—	Asparagin
37,50	4,17	58,33	—	—	Citronensäure
37,50	12,50	50,00	—	—	Methylalkohol
38,71	16,13	—	45,17	—	Methylamin
39,13	8,70	52,17	—	—	Glycerin
39,34	8,20	52,46	—	—	Erythrit
39,56	7,69	52,75	—	—	Dulcit, Isodulcit, Mannit, Nucit etc.
40,00	6,66	53,33	—	—	Essig- u. Milchsäure, Glycosen etc.
40,00	5,2	50,6	4,2	—	Sclerotinsäure
40,68	5,09	54,23	—	—	Bernsteinsäure
41,38	3,45	55,17	—	—	Aconitsäure
41,38	3,45	55,17	—	—	Fumar- und Maleïnsäure
42,0	2,0	56,0	—	—	Meconsäure
42,10	6,43	51,47	—	—	Arabin- u. Metagummisäure, Pararabin, Triticin, Saccharosen etc.
43,9	7,2	48,9	—	—	Pinit und Quercit
43,75	6,30	50,19	—	—	Chinasäure
44,21	5,26	50,53	—	—	Boheasäure
44,44	9,63	35,55	10,37	—	Betaïn
44,44	3,70	—	51,85	—	Cyanwasserstoff
44,44	4,76	51,80	—	—	Cyclopin
44,44	6,17	49,39	—	—	Cellulose, Dextrin, Flechtenstärke, Inulin, Levulin, Sinistrin, Amylon
44,84	5,33	49,83	—	—	Chinagerbsäure
45,65	2,17	52,24	—	—	Chelidonsäure
46,67	4,44	17,78	31,11	—	Theobromin
47,87	5,85	34,05	3,72	8,51	Sinalbin
48,65	8,11	43,24	—	—	Propionsäure
49,48	5,15	16,51	28,86	—	Caffeïn

C	H	O	N	S	Name
49,59	12,39	26,44	11,57	—	Cholin
49,60	4,92	43,26	2,22	—	Indican
50,24	6,81	24,13	18,37	0,45	Conglutin
50,42	10,92	26,89	11,77	—	Muscarin
51,0	6,7	25,4	16,1	0,8	Glutencaseïn
51,02	4,89	44,87	—	—	Fraxin
51,00	7,00	42,00	—	—	Ericolin
51,22	4,88	43,90	—	—	Rubichlorsäure
51,47	7,02	24,29	16,82	0,40	Legumin
52,01	5,88	42,11	—	—	Chinagerbsäure
52,07	4,96	42,97	—	—	Aesculin
52,29	7,24	21,06	18,09	1,32	Vitellin
52,39	4,78	42,83	—	—	Daphnin
52,42	3,56	44,02	—	—	Tanningerbsäure
52,45	6,81	22,21	15,65	0,8	Albumin
52,47	5,79	40,23	1,53	—	Laurocerasin
52,51	5,91	38,52	3,06	—	Amygdalin
52,53	7,38	40,27	—	—	Helleboreïn
52,60	7,00	21,49	18,06	0,85	Gliadin
52,86	4,84	42,30	—	—	Thujin
52,9	5,2	41,9	—	—	Apiin
53,21	7,60	39,19	—	—	Digitonin
53,33	5,19	41,48	—	—	Chinaroth
53,7	6,1	40,2	—	—	Arbutin
53,85	5,13	41,02	—	—	Eichenrindengerbstoff
53,91	8,59	37,50	—	—	Convallamarin
54,08	4,72	41,20	—	—	Datiscin
54,11	6,90	21,48	16,63	0,88	Mucedin
54,54	3,90	41,56	—	—	Protocatechusäure
54,55	9,09	36,36	—	—	Buttersäure
54,54	6,29	39,17	—	—	Salicin
54,63	5,47	39,90	—	—	Lupinin
54,64	5,04	40,32	—	—	Ruberythrinsäure
54,77	5,39	39,84	—	—	Hesperidin
54,81	6,73	38,46	—	—	Syringin
54,87	7,37	37,50	—	—	Convolvulin
54,96	9,92	24,43	10,69	—	Leucin
55,08	5,57	39,35	—	—	Rubian
55,29	7,83	36,87	—	—	Cyclamin
55,4	7,6	36,9	—	—	Saponin
55,43	6,53	21,74	7,61	8,69	Sinapin, schwefelblausaures
55,46	7,56	36,98	—	—	Menyanthin
55,46	7,56	36,98	—	—	Pinipikrin
55,6	5,6	38,8	—	—	Naringin

C	H	O	N	S	Name
55,81	6,99	37,20	—	—	Crotonsäure
55,63	1,99	42,38	—	—	Ellagsäure
55,90	4,35	39,75	—	—	Quercitrin
56,14	6,43	37,43	—	—	Coniferin
56,15	5,81	38,05	—	—	Phlorizin
56,25	3,75	40,00	—	—	Maclurin
56,34	6,10	37,56	—	—	Populin
56,37	6,04	37,59	—	—	Ipecacuanhagerbstoff
56,66	7,77	35,57	—	—	Jalapin und Turpethin
56,75	5,41	37,84	—	—	Kaffeegerbsäure
56,75	5,40	37,85	—	—	Carthamin
57,13	4,76	38,11	—	—	Phloroglucin und Pyrogallol etc.
57,15	4,76	38,09	—	—	Orsellinsäure
57,32	7,01	35,67	—	—	Globularin
57,57	5,12	34,96	1,50	0,85	Cathartinsäure
57,64	7,42	34,94	—	—	Dulcamarin
57,69	13,46	15,38	13,46	—	Amanitin
58,00	5,06	36,87	—	—	Scoparin
58,06	7,53	34,41	—	—	Thevetin
58,22	5,50	36,28	—	—	Curaçaoaloin
58,23	4,64	37,13	—	—	Chrysorhamnin
58,24	7,38	34,38	—	—	Caïncin
58,82	9,80	31,37	—	—	Baldriansäure
59,21	3,91	36,84	—	—	Quercetin
59,26	6,17	34,57	—	—	Capaloïn
59,34	5,49	35,17	—	—	Everninsäure
59,44	5,88	34,68	—	—	Natalaloïn
59,40	4,95	35,65	—	—	Ratanhiagerbsäure
59,39	4,94	35,36	—	—	Usninsäure
59,63	5,59	34,78	—	—	Socotoraloïn
59,63	6,28	31,09	3,02	—	Narceïn
59,66	6,07	26,54	7,73	—	Tyrosin
59,78	7,47	32,75	—	—	Colocynthin
59,80	5,64	34,56	—	—	Ononin
59,92	7,05	32,66	1,17	—	Glycyrrhizinsäure
59,95	8,05	32,00	—	—	Digitalin
60,00	8,00	32,00	—	—	Angelicasäure
60,00	8,33	31,67	—	—	Bryonin
60,00	4,44	35,56	—	—	Cetrarsäure
60,00	13,33	26,67	—	—	Propylalkohol
60,37	4,40	35,23	—	—	Lecanorsäure
60,40	9,0	30,6	—	—	Parillin
60,46	5,42	34,12	—	—	Tannaspidsäure
60,50	5,88	33,62	—	—	Pikrotoxin

C	H	O	N	S	Name
60,53	6,82	28,50	4,15	—	Colchicin
60,57	7,26	27,76	4,42	—	Oxyacanthin
60,66	8,78	28,88	1,68	—	Solanin
60,67	3,37	35,96	—	—	Parellsäure
60,67	6,37	32,96	—	—	Philyrin
60,71	5,95	33,34	—	—	Barbaloïn
60,81	4,90	34,29	—	—	Gyrophoraşäure
60,85	4,75	34,40	—	—	Gardenin
60,86	4,42	34,78	—	—	Salicylsäure
60,90	4,81	34,23	—	—	Catechin
61,02	15,25	—	23,73	—	Trimethylamin
61,03	8,56	25,27	5,14	—	Jervin
61,29	8,85	26,40	3,46	—	Sabadillin
61,39	6,67	29,77	2,17	—	Aconitin
61,44	4,82	33,74	—	—	Evernsäure
61,69	8,78	26,76	2,77	—	Sabatrin
61,8	5,1	32,0	—	—	Scleroxanthin
61,85	5,15	33,00	—	—	Meconin
61,86	5,15	32,99	—	—	Benzohelicin
62,01	5,15	33,64	—	—	Chinovaroth
62,07	10,35	27,58	—	—	Capronsäure
62,07	3,45	34,48	—	—	Luteolin
62,17	8,81	29,02	—	—	Gratiolin
62,17	4,81	33,02	—	—	Ratanhiaroth
62,33	6,49	31,17	—	—	Crocin
62,4	9,0	28,6	—	—	Melanthin
62,46	4,66	32,88	—	—	Catechugerbsäure
62,50	4,17	33,33	—	—	Anemonin
62,68	7,46	29,88	—	—	Antiarin
62,92	4,72	32,36	—	—	Linin
63,00	7,0	30,0	—	—	Cnicin
63,09	7,47	27,32	2,12	—	Nepalin
63,13	5,26	30,58	—	—	Vanillin
63,16	9,60	27,24	—	—	Convallarin
63,44	6,58	25,20	4,38	—	Colchiceïn
63,57	4,63	31,79	—	—	Haematoxylin
63,60	8,50	27,90	—	—	Digitoxin
63,64	6,06	30,30	—	—	Physalin
63,8	8,2	24,9	3,1	—	Veratroïdin
63,83	6,38	29,76	—	—	Coriamyrtin
63,92	5,57	27,12	3,39	—	Narcotin
64,12	11,44	24,44	—	—	Oenanthsäure
64,20	6,17	29,63	—	—	Filicin
64,23	8,77	27,00	—	—	Cerinsäure

C	H	O	N	S	Name
64,42	8,70	23,97	2,91	—	Veratrin
64,48	4,40	31,20	—	—	Kämpferid
64,55	8,66	23,47	3,42	—	Delphinin
64,80	13,51	21,62	—	—	Butylalkohol
64,90	7,6	27,5	—	—	Caïlcedrin
65,11	3,87	31,02	—	—	Gentisin
65,26	6,66	28,07	—	—	Kosin
65,28	5,60	29,03	—	—	Columbin
65,45	5,16	29,09	—	—	Brenzcatechin, Hydrochinon u. Resorcin
65,49	7,64	11,60	15,27	—	Physostigmin
65,62	3,13	31,25	—	—	Purpurin
65,69	5,11	29,20	—	—	Santalin
65,79	5,48	25,08	3,65	—	Rhoeadin
65,85	5,64	28,51	—	—	Methystin
65,97	5,75	20,95	7,33	—	Chlorogenin
66,0	4,6	29,3	—	—	Mongumosäure
66,05	8,26	25,69	—	—	Laserpitin
66,38	6,38	27,23	—	—	Limonin
66,44	6,57	22,15	4,84	—	Cocaïn
66,66	9,63	23,71	—	—	Hederasäure
66,66	3,71	29,63	—	—	Umbelliferon
66,67	6,67	26,66	—	—	Quassin
66,67	3,70	30,63	—	—	Emodin
66,98	6,98	26,04	—	—	Athamanthin
67,00	9,64	16,30	7,10	—	Gelsemin
67,11	5,43	27,46	—	—	Brasillin
67,12	11,89	11,19	9,79	—	Conydrin
67,20	7,20	25,40	—	—	Rhinacanthin
67,41	5,62	26,96	—	—	Cubebin
67,41	5,62	26,96	—	—	Curcumin
67,5	8,4	20,5	3,6	—	Staphisagrin
67,6	4,2	28,2	—	—	Frangulinsäure
67,71	5,88	26,41	—	—	Pikropodophyllin
67,76	6,45	25,81	—	—	Orcin
67,85	3,57	28,58	—	—	Paracotoïn
68,06	5,08	14,32	12,34	—	Chelidonin
68,07	5,04	26,89	—	—	Erythrocentaurin
68,08	6,31	17,05	8,56	—	Pikroroccellin
68,22	6,66	27,65	3,45	—	Moschatin
68,39	7,77	16,58	7,25	—	Ditaïn
68,85	4,92	26,23	—	—	Salicylige und Benzoësäure
68,96	8,04	23,00	—	—	Elaterin
69,56	7,24	23,20	—	—	Betaorcin
69,72	5,42	24,86	—	—	Alcannin

C	H	O	N	S	Name
69,76	11,62	18,61	—	—	Caprinsäure
69,84	4,76	25,39	—	—	Cotoïn
70,00	9,29	20,71	—	—	Capsaïcin
70,05	6,59	16,25	7,11	—	Cusconin und Aricin
70,38	8,50	21,12	—	—	Absinthiin
70,58	7,95	16,60	4,84	—	Atropin, Hyoscyamin, Hyoscin etc.
70,58	5,88	23,54	—	—	Peucedanin
70,59	5,26	19,82	4,33	—	Sanguinarin
70,79	6,20	18,88	4,13	—	Papaverin
70,81	4,35	24,84	—	—	Chrysopikrin (Vulpinsäure)
70,87	7,87	15,75	5,51	—	Atherospermin
70,87	3,94	25,19	—	—	Chrysophansäure
70,9	9,5	15,6	3,9	—	Delphinoïdin
71,00	10,05	18,95	—	—	Rottlerin
71,38	5,89	22,73	—	—	Paeniofluorescin
71,58	6,67	16,84	4,91	—	Morphin und Piperin
71,64	5,08	19,10	4,18	—	Berberin
72,00	8,00	10,65	9,35	—	Menispermin?
72,09	12,04	15,87	—	—	Laurostearinsäure
72,24	7,02	16,06	4,68	—	Codeïn
72,31	5,22	22,47	—	—	Chrysarobin
72,41	13,79	13,79	—	—	Heptylalkohol
72,48	11,41	16,11	—	—	Ricinölsäure
72,58	8,06	19,36	—	—	Pipitzahoïnsäure
72,90	6,54	7,48	13,08	—	Harmalin
72,92	5,41	21,62	—	—	Zimmtsäure
73,03	7,69	10,25	8,98	—	Chinamin
73,17	7,32	19,32	—	—	Santonin, Eugenol, Eugenin
73,28	3,82	12,22	10,68	—	Indigblau
73,31	6,75	15,44	4,50	—	Berberin und Thebaïn
73,58	5,67	7,54	13,21	—	Harmin
73,62	11,66	14,72	—	—	Bryoïdin
73,84	13,84	12,32	—	—	Caprylalkohol
73,85	8,31	4,92	12,92	—	Cytisin
73,68	12,28	14,04	—	—	Myristinsäure
73,97	4,11	21,92	—	—	Cumarin
74,08	8,62	—	17,28	—	Nicotin
74,4	9,7	9,57	5,62	1,37P	Chlorophyllan
74,54	10,56	14,90	—	—	Asclepin
74,57	8,48	9,04	7,81	—	Aspidospermin
74,6	5,3	21,1	—	—	Grönhartin
74,66	7,55	17,78	—	—	Bixin
75,00	3,57	21,44	—	—	Alizarin
75,00	12,50	12,50	—	—	Palmitinsäure

C	H	O	N	S	Name
75,02	6,66	10,43	8,64	—	Chinin und Conchinin
75,04	9,07	15,89	—	—	Anacardsäure
75,59	7,09	6,29	11,02	—	Paricin
75,78	7,37	16,85	—	—	Helleborin
76,06	12,68	11,26	—	—	Stearinsäure
76,59	12,06	11,35	—	—	Oelsäure
76,81	12,00	—	11,20	—	Coniin
76,83	8,53	14,64	—	—	Helenin
76,92	12,82	10,26	—	—	Arachinsäure, Menthol u. Caprinaldehyd
77,07	7,95	14,98	—	—	Ostruthin
77,24	6,54	7,30	8,92	—	Strychnin
77,55	7,48	5,44	9,53	—	Cinchonin und Cinchonidin
77,69	12,23	—	10,07	—	Methylconiin
77,92	11,69	10,39	—	—	Borneol
78,05	10,57	—	11,38	—	Sparteïn
78,3	11,2	?	?	—	Conessin
78,43	5,68	—	15,89	—	Aribin
78,57	9,52	11,91	—	—	Abietinsäure
78,68	13,95	7,37	—	—	Cetylalkohol
78,94	10,53	10,53	—	—	Camphor und Caryophyllin
79,02	13,17	7,81	—	—	Cerotinsäure
79,24	5,65	15,11	—	—	Benzaldehyd
79,47	9,93	10,59	—	—	Pimarsäure
79,74	6,33	5,06	8,86	—	Paytin
80,00	9,33	10,77	—	—	Thymol und Carvol
80,25	9,55	10,20	—	—	Cardol
80,67	5,88	13,45	—	—	Cinnameïn
81,08	8,11	10,81	—	—	Anethol
81,51	13,21	—	5,28	—	Curarin
81,81	14,14	4,05	—	—	Cerotylalkohol
81,82	6,06	12,12	—	—	Styracin und Zimmtaldehyd
81,82	11,04	7,14	—	—	Euphorbon und Lactucerin
82,19	14,15	3,66	—	—	Melissylalkohol
82,44	11,41	6,15	—	—	Hydrocarotin
82,57	11,36	6,06	—	—	Betulin
83,49	11,79	4,73	—	—	Amyrin
83,87	11,83	4,30	—	—	Phytosterin
84,11	12,15	3,74	—	—	Cholesterin
84,37	9,37	6,26	—	—	Carotin
88,24	11,76	—	—	—	Kautschouk, Terpene etc.
92,31	7,69	—	—	—	Styrol

Register.

Abietinsäure p. 124.
Absynthiin p. 45, 153.
Acaciengerbstoff p. 167.
Aconin p. 55.
Aconitin p. 47, 55, 57, 184, 186.
Aconitsäure p. 68.
Acrylsäure p. 23, 116.
Adansonin p. 153.
Aepfelsäure p. 67, 230, 234.
Aesculin p. 46, 174, 210 Anm.
Aether f. Pflanzenanalysen p. 30.
Aetherische Oele p. 7, 114.
„ Darstellung p. 22.
„ Löslichkeit in Alkohol p. 117.
„ mikrosk. Nachweis p. 20.
„ nähere Bestandtheile p. 26.
„ neben Fetten und Harzen p. 115, 127.
„ qual. React. p. 118.
„ quant. Bestimmung p. 20, 114.
„ sauerstoffhaltige p. 26.
„ schwefelhaltige p. 25.
„ stickstoffhaltige p. 25.
Aethylalkohol p. 28.
Aethylamin p. 249.
Albumin p. 77, 238, 244.
„ quant. und qual. Bestimmung p. 77, 241, 243.
Alchornin p. 153.
Aldehyde p. 24, 27.
Aleuron p. 240.
Algarobilligerbstoff p. 165.
Algenschleim p. 214.
Alizarin p. 119, 141.
Alkaloide p. 18, 19, 31, 35, 44, 48, 51, 183.
„ der Eschholtzia p. 210.
„ des Piments p. 46.
„ des Schöllkrautes p. 46.
„ flüchtige p. 82.
„ Gruppenreagentien ders. p. 52, 183.
„ Isolirung p. 45, 54.
„ optisches Verhalten p. 186.
„ Sublimation p. 186.
Alkaloide, Trennungen von 2 und mehr p. 60.
Alkannin p. 143.
Alkohole p. 28.
„ Untersch. primär., secund. und tertiär. p. 29.
Allgemeines über Pflanzenanalyse p. 1.
Aloëharz p. 182.
Aloin p. 181.
Alstonin p. 208 und 209 Anm.
Amanitin p. 186, 199, 210.
Ameisensäure p. 22, 116, 231.
Amidische Substanzen p. 82, 210, 248.
Amidulin p. 253.
Ammoniaksalze p. 77, 79.
Amygdalin p. 170.
Amylalkohol p. 28.
Amylin p. 153.
Amylodextrin p. 254.
Amylon p. 90, 253.
„ quant. Best. p. 91.
Amyrin p. 106.
Anacardsäure p. 152.
Anemonin und Anemonol p. 106.
Angelicasäure p. 12, 22, 116.
Angelicin p. 106.
Angelin p. 213 Anm.
Anhydride von Säuren p. 34.
Anilin p. 46.
Antheminsäure p. 153.
Anthochlor p. 113.
Anthoxanthin p. 113.
Anthracen p. 144.
Anthrachinonabkömmlinge p. 123, 139, 143.
Antiarin p. 180.
Antirin p. 153.
Aphrodaescin p. 178.
Apiin p. 175.
Apricosenöl p. 99.
Arabin p. 73, 214.
Arabinose p. 215, 223.
Arabinsäure p. 75, 213, 216, 255.
Arachinsäure p. 14.

Arbutin p. 173.
Argyraescin p. 175.
Aribin p. 208.
Aricin p. 204.
Aristolochiabitter p. 180.
„ gelb p. 153.
Arnicin p. 153.
Asaron p. 105.
Aschenbestimmung p. 4, 6.
Asclepiadin p. 153.
Asparagin p. 210, 228.
Asparaginsäure p. 212.
Aspidospermin p. 47, 209.
Athamanthin p. 152.
Atherospermin p. 208.
Atranorsäure p. 157.
Atropin p. 19, 47, 55, 57, 184, 186, 187.
Aufgaben der Pflanzenanalyse p. 2.
Bablahgerbstoff p. 165.
Baldriansäure p. 12, 22. 33, 116.
Balsame p. 128.
Baumöl p. 99.
Baumwollensamenöl p. 100.
Beberin p. 184, 208.
Beberusäure p. 153.
Belladonnin p. 208.
Benzoësäure p. 23, 31, 33, 46, 231.
Benzohelicin p. 174.
Berberin p. 46, 58, 184, 186.
Bernsteinsäure 231, 235.
Betaërythrinsäure p. 157.
Betaïn p. 210.
Betaorcin p. 33, 157.
Betulin p. 152.
Birkengerbstoff p. 167.
Bistortagerbstoff p. 163.
Bittermandelöl p. 28.
Bitterstoffe p. 35, 44, 48, 123.
„ Bleiverb. ders. p. 49.
Bixin p. 143.
Blattsäure p. 124.
Blausäure p. 23, 28.
Boheasäure p. 166.
Brasillin p. 144.
Brenzcatechin p. 31, 144, 146.
Brucin p. 46, 57, 60, 184, 186, 188, 195, 196, 198.
Bryoïdin p. 106.
Bryonin p. 175.
Buchenöl p. 99.
Buttersäure p. 23, 33, 116.
Butylalanin p. 210.
Butylalkohol p. 28.
Cacao p. 192.
Caffeïn p. 46, 59, 184, 187, 191.
Cailcedrin p. 153.
Calabarin p. 184, 189, 199.
Calabarbohnen p. 189.
Calciumoxalat p. 90, 235.
Calendulin
Californin p. 180.
Calycin p. 157.
Cambogiasäure p. 143.
Caprinsäure p. 12, 13, 116.
Capronsäure p. 12, 116.
Caprylsäure p. 12, 116.
Capsicin und Capsaïcin p. 45, 106.
Carapin p. 180.
Carbusninsäure p. 157.
Cardol p. 153.
Carotin p. 106.
Carraghen p. 223.
Carthamin p. 183.
Caryophyllin p. 46, 153.
Cascarillin p. 45, 153.
Caseïn p. 89, 239.
Catechin p. 31, 41, 144, 145, 162.
Catechugerbstoff p. 168.
Catechusäure p. 41, 44, 144, 162.
Cathartinsäure p. 86, 252.
Cathartogeninsäure p. 253.
Celastrusgerbstoff p. 168.
Cellulose des Stärkemehles p. 153.
„ vergl. Zellstoff.
Ceratophyllin p. 156.
Cerosin p. 108.
Ceroten p. 107.
Cetrarsäure p. 157.
Cetylalkohol p. 11, 107.
Chamaelirin p. 177.
Chelidonin p. 58, 184. 199.
Chelidoninsäure p. 155.
Chelidonium p. 189.
Chenopodin p. 212.
Chimaphilin p. 153.
China-Alkaloide, quant. Best. p. 59, 60, 199.
„ -basen amorphe p. 197, 198.
„ -gerbsäure p. 186.
„ -min p. 184, 204.
„ -roth p. 168.
„ -säure p. 236.
Chinin p. 58, 60, 184, 187, 190, 198.
Chinovagerbsäure p. 168.
„ -roth p. 168.
„ -säure p. 180.
Chinovin p. 180.
Chiratin p. 153.
Chlorogenin p. 208.
Chlorophyll p. 18, 30, 110.
„ mikrosk. Erkennung p. 19, 110.
Chlorophyllan p. 111.
Cholesterin p. 103.
Cholin p. 210.
Chrysarobin p. 140.
Chrysin p. 125 Anm.

Chrysophan p. 34.
„ -säure p. 34, 139.
Chrysophyll p. 111.
Chrysorhamnin p. 142.
Chylariose p. 223 Anm.
Cicutin p. 153.
Cina, Werthbest. p. 148.
Cinchonidin p. 60, 184, 187, 198.
Cinchonin p. 46, 47, 60, 184, 187, 197, 198.
Citronensäure p. 68, 231, 232, 236.
Cnicin p. 46, 180.
Cocaïn p. 208.
Colchicin und Colchiceïn p. 46, 54, 58, 197.
Colocynthin p. 45, 175.
Columbin p. 153.
Conchinin p. 47, 60, 184, 187, 198.
Conessin p. 208.
Conglutin p. 240.
Conidrin p. 46.
Coniferin p. 172.
Coniin p. 46, 57, 184, 187, 188, 189, 194.
Convallarin p. 177.
Convallamarin p. 46, 177.
Convolvulin p. 148.
Coriamyrtin p. 150, 175.
Corydalin p. 209.
Cotoïn p. 153.
Crataegin p. 180.
Crocin p. 176.
Crotonsäure p. 116.
Cubebin p. 45, 152.
Cumarin p. 105.
Curarin p. 55. 184, 187, 190, 199, 207.
Curcumin p. 143.
Cusconin p. 204.
Cusparin p. 180.
Cuticularsubstanzen p. 98, 257, 259.
Cutose p. 257.
Cyanophyll p. 110.
Cyclamin p. 177.
Cyclopiaroth p. 169.
Cyclopiofluorescin p. 168 Anm.
Cyclopin p. 168.
Cynanchocerin p. 105.
Cytisin p. 209.
Daphnin p. 46, 173.
Datiscin p. 176.
Delphinin und Delphinoïdin p. 19, 47, 60, 184, 187, 197, 198.
Destillation, fraxinirte p. 121.
Dextrin p. 64, 73, 215, 217, 220.
Dextrose vergl. Traubenzucker und Glycose.
Diastase p. 242.
Diaethylamin p. 249.
Digitaleïn und Digitalin p. 45, 46, 149.
Digitaliresin p. 149.
Digitin p. 150.
Digitoneïn p. 150.
Digitonin p. 67, 150, 178.
Digitoresin p. 150, 178.
Digitoxin p. 149.
Diosmin p. 105.
Ditaïn und Ditamin p. 209.
Dividivigerbstoff p. 161, 165.
Dulcamarin p. 176, 210.
Dulcit p. 229.
Ecbolin p. 207 Anm.
Echicerin p. 105.
Echitamin p. 209.
Eichenrindengerbstoff p. 166.
„ -roth p. 167.
Einleitung p. 1.
Eiweissubstanzen p. 62, 77, 87, 91, 214, 238.
Elaïdinprobe der Fette p. 99.
Elaterin p. 45, 154.
Ellagengerbsäure p. 161, 165.
Ellagsäure p. 159, 165.
Emetin p. 46, 57, 184, 187.
Emodin p. 139.
Emulsin p. 243.
Erdnussöl p. 99.
Ergotin p. 207 Anm.
Ergotinin p. 207.
Ericolin p. 46, 150, 172.
Erlengerbstoff p. 161.
Ermittelung von Lignin, Zellstoff etc. p. 93.
Erythrinsäure p. 157.
Erythrocentaurin p. 154.
Erythrophloein p. 208.
Erythroretin p. 140.
Erythrosclerotin p. 142.
Essigsäure p. 22, 116, 231.
Ester in äther. Oelen p. 28.
Etiolin p. 113.
Eucalin p. 224, 226.
Eupatorin p. 154.
Euphorbon p. 105.
Evernsäure und Everninsäure p. 156.
Fermentkörper p. 242.
Fettalkohole p. 12, 28.
Fette p. 7, 9, 30, 97.
„ Apparate z. Best. ders. p. 97.
„ Bestandtheile p. 11.
„ mikrosk. Nachweis p. 9.
„ qual. Reactionen p. 99.
„ summar. Bestimmung p. 10, 97.
„ Trennung von Harzen p. 109.
„ Zusammensetzung p. 10.
Fettsäuren p. 12.
„ flüchtige p. 12, 22, 116.
„ freie in Fetten p. 103.

Fettsäuren, Siede- und Schmelzpunkte p. 116.
Fichtengerbstoff p. 167.
Fichtenharz p. 123.
Filexgerbstoff p. 168.
Filexroth p. 168.
Filicin p. 104.
Flechtensäuren p. 155.
„ -Stärke p. 255.
Frangulasäure p. 139.
Frangulin p. 141.
Fraxin p. 175.
Fruchtzucker p. 223, p. 229 vergl. auch Glycosen.
Fumarin p. 210.
Fumarsäure p. 67, 236.
Fungin p. 257.
Galactose p. 215, 224, 225.
Gallusgerbstoff p. 161, 164, 231.
Gallussäure p. 31, 42, 44, 144, 159, 231.
Gardenin p. 124.
Geissospermin p. 209.
Gelose p. 256.
Gelsemin p. 47, 184, 210.
Gelseminsäure p. 210 Anm.
Gentianabitter p. 147 Anm.
Gentisin p. 147.
Geraniin p. 181.
Gerbsäuren p. 35, 36, 48, 158, 214.
„ Darstellung p. 160.
„ der Maté p. 168.
„ qualitat. und mikrochem. React. p. 37, 162.
„ quantitative Best. p. 36, 37, 162.
Gliadin p. 245.
Globulin p. .
Globularin p. 175.
Glutamin p. 211.
„ -säure p. 212.
Glutencaseïn p. 240, 245.
„ -fibrin p. 245.
Glutin p. 245.
Glyceride p. 11.
Glycerin p. 11, 73, 106.
Glycodrupose p. 260.
Glycolignose p. 260.
Glycose p. 35, 50, 60, 62, 64, 60, 215, 217, 219, 226.
„ Polarisation p. 226.
„ qual. und quant. Best. p. 70.
Glycoside p. 31, 44, 48, 158, 159, 168.
„ Erkennung p. 49, 51.
Glycyrrhizin p. 176.
Granatgerbstoff p. 166.
Granulose p. 253.
Gratiolin p. 45, 177.
Grönhartin p. 143.
Guacin p. 154.
Guaranna p. 191.
Guarannin p. 191.
Gummiarten p. 216.
„ -harze p. 128.
„ -säure p. 214.
Gummicose p. 215.
Gyrophorasäure p. 156.
Haematoxylin p. 31, 144.
Hanföl p. 100.
Harmalin und Harmin p. 208.
Harze p. 29, 35, 123.
„ anhydride p. 32.
„ glycoside p. 48, 147.
„ indifferente p. 32.
„ mikrosk. Unters. p. 31.
„ -säuren p. 32, 123.
„ Trennung von Fetten p. 109.
„ Unterscheidung ders. p. 124.
„ Zersetz. durch schmelzendes Kali p. 32.
„ Zersetz. durch trockene Destill. p. 34.
Haselnussöl p. 100.
Helenin p. 105.
Helleboreïn p. 46, 177.
Helleborin p. 177.
Heptylalkohol p. 28.
Hesperidin p. 176.
„ -Zucker p. 229.
Hexylalkohol p. 28.
Holzgummi p. 253, 256.
„ -substanz p. 94.
Hopfenbitter p. 154.
„ -gerbstoff p. 161.
„ -harz p. 45.
Humussubstanzen p. 89.
Hurin p. 154.
Hydrastin p. 210.
Hydrocarotin p. 106.
Hydrocellulose p. 255.
Hygrin p. 208.
Hyoscin p. 55, 57.
Hyoscyamin p. 19, 47, 55, 57, 184, 187, 188.
Hypochlorin p. 111.
Jalapin p. 147.
Jalapinol p. 147.
Jervasäure p. 154.
Jervin p. 184, 185.
Incrustirende Subst. p. 93, 257.
Indican p. 179.
Indigblau p. 179.
Indigweiss p. 179.
Inosit p. 224.
Inulin p. 63, 86.
Inuloïd p. 86.
Invertin p. 242.
Invertzucker p. 73, 223, 228.

Ipecacuanhagerbstoff p. 168.
Isobuttersäure p. 116.
Isobutylalkohol p. 28.
Isodulcit p. 51, 229.
Isopropylalkohol p. 28.
Juniperin p. 154.
Jurubebin p. 210.
Kaempferid p. 105.
Kaffée p. 191.
Kaffeegerbsäure p. 166.
„ -säure p. 166.
Kaliumquecksilberjodid zur quant. Alkaloidbest. p. 57.
Kautschouk p. 35, 106.
Kawaïn p. 155.
Kinogerbstoff p. 163.
Kleber p. 247.
Knopperngerbstoff p. 165.
Kodeïn p. 47, 184, 187, 195, 198.
Kohlehydrate p. 62 vergl. auch unter Glycosen, Saccharosen, Amylon etc.
„ durch Alkohol fällbar p. 62.
Kosin p. 105.
Krystalloïde p. 78.
Lactose p. 215, 233.
Lactucerin und Lactucon p. 105.
Lactucin p. 181.
Laevulosan p. 225.
Laevulose p. 223, 227. Vergl. auch Fruchtzucker.
Laserpitin p. 152.
Laurinsäure p. 12, 14, 109.
Laurocerasin p. 170.
Lecanorsäure p. 156.
Leditannsäure p. 168.
Legumin p. 78, 239.
Leindotteröl p. 99.
Leinöl p. 100.
„ -säure p. 10, 108.
Leucin p. 212.
Levulin p. 64, 217.
Lichenin p. 214, 253, 255.
Lichenostearinsäure p. 157.
Lignin p. 93, 257, 259.
Limonin p. 176 Anm.
Linin p. 181.
Liriodendrin p. 154.
Literatur der Pflanzenanalyse p. 3 Anm.
Lobarsäure p. 157.
Lobeliin p. 46, 208.
Loturin p. 210.
Lupinin p. 181.
Luteolin p. 147, 183.
Lycin p. 210.
Lycopin p. 154.
Maclurin p. 163.
Maleïnsäure p. 236.
Maltose p. 225.
Mandelöl p. 99.
Mangostin p. 154.
Mannit p. 76, 229.
Marattin p. 68.
Marrubin p. 154.
Masopin p. 154.
Meconin p. 154.
Meconsäure p. 155.
Melampyrit p. 229.
Melanthin und Melanthigenin p. 173.
Melezitose p. 226.
Melilothsäure p. 105.
Melissylalkohol p. 12, 107.
Melitose p. 226.
Melylalkohol p. 12. 107.
Menispermin p. 210.
Menyanthin p. 46, 172.
Metacellulose p. 257.
Metapectinsäure p. 216.
Metarabinsäure p. 87, 214, 216, 240, 247.
Methylanthracen p. 144.
Methylconiin p. 46.
Methylcrotonsäure p. 12, 116.
Methystin p. 155.
Milchsäure p. 237.
„ -zucker p. 225.
Mineralsäuren p. 67.
Mohnöl p. 99.
Monamine, Untersch. v. Di- und Triaminen p. 249.
Mongumosäure p. 124.
Morin p. 163.
Moringagerbsäure p. 163.
Morphin p. 47, 58, 60, 184, 187, 189, 195, 198, 204.
Mucedin p. 245.
Mudarin p. 181.
Murrayin p. 176 Anm.
Muscarin p. 187, 199, 210.
Mycose p. 226.
Myosin p. 239, 240.
Myristinsäure p. 14, 109.
Myrobalanengerbstoff p. 161, 165.
Myronsäure p. 171.
Myrosin p. 242.
Myroxocarpin p. 105.
Narceïn p. 46, 47, 184, 187, 195.
Naringin p. 176.
Narkotin p. 47, 58, 60, 184, 187, 189, 195, 198, 204.
Narthecin p. 155.
Nepalin p. 55, 57, 184.
Neriodorin und Neriodoreïn p. 177.
Neurin p. 210.
Nicotin p. 46, 57, 184, 187, 193.
Nitrile p. 25.

Nucin p. 155.
Nucitannsäure p. 168.
Octylalkohol p. 28.
Octylsäure siehe Caprylsäure.
Oelsäure p. 10, 17, 108.
Oenanthsäure p. 116.
Oleandrin p. 210.
Olivil p. 181.
Ononin p. 175.
Opheliasäure p. 153.
Opiumalkaloide p. 204.
Orcin p. 33, 157.
Oreosellin p. 152.
Orsellinsäure p. 156.
Ostruthin p. 151.
Oxalsäure p. 67, 90, 231, 233, 234.
Oxyacanthin p. 210.
Oxyaloïn p. 183.
Oxycyclopin p. 169.
Oxyneurin p. 210.
Paeoniofluorescin p. 34, 138.
„ -harzsäure p. 125.
Palmitinsäure p. 14, 109.
Panaquillon p. 177.
Papaverin p. 46, 184, 187.
Papayotin p. 242.
Paracellulose p. 257.
Paracholesterin p. 104.
Paracotoïn p. 154.
Paraoxybenzoësäure p. 33.
Pararabin p. 90, 256.
Parellsäure p. 156.
Paricin p. 195, 196, 204.
Paridin p. 179.
Parillin p. 179.
Patellarsäure p. 156.
Paytin p. 199, 204.
Pectin p. 37, 87, 213, 216.
„ -säure p. 216.
Pectose p. 257.
Pelargonsäure p. 12, 17.
Pelletierin p. 210.
Pepsin p. 210.
Peptone p. 244.
Pereirin p. 210.
Petroläther zu Pflanzenanalysen p. 7.
Peucedanin p. 151.
Pflanzencaseïn p. 239.
„ -eiweiss p. 63, 77. Vergl. auch Albumin.
„ -fibrin p. 240.
„ -säuren p. 239.
„ -schleim p. 37, 62, 63, 213.
„ -wachs p. 103, 108.
Phaeoretin p. 140.
Phaseomannit p. 224.
Philyrin p. 174.
Phlobaphene p. 35, 87, 89, 159, 166.
Phloroglucin p. 33.
Phlorose p. 223.
Phlorrhizin p. 174.
Phosphorsäure p. 69, 231, 233.
Phyllocyanin p. 110.
„ -xanthin p. 110.
Physalin p. 46, 176.
Physostigmin p. 47, 58, 184, 189, 199.
Phytosterin p. 104.
Pikroerythrin p. 157.
„ -lichenin p. 157.
„ -podophyllin p. 147.
„ -sclerotin p. 207.
„ -toxin p. 46, 149.
Pilocarpin p. 47, 184, 187, 190.
Pimarsäure p. 124.
Pininsäure p. 124.
Pinit p. 230.
Piperin p. 45, 46, 55, 187, 193.
Pipitzahoïnsäure p. 143.
Pittosporin p. 175.
Plumbagin p. 155.
Podocarpinsäure p. 124.
Podophyllinsäure p. 147.
Podophyllotoxin p. 146.
Polygonsäure p. 155.
Polyporsäure p. 89.
Populin p. 45, 174.
Porphyrin p. 208.
Propionsäure p. 23, 116.
Protocatechusäure p. 33.
Protoplasma p. 77.
Provenceöl p. 99.
Pseudaconitin p. 55, 57. Siehe auch Nepalin.
Pseudoamylalkohol p. 28.
Pteritannsäure p. 168.
Purpurin p. 139, 144.
Pyrogallol p. 33.
Quassin p. 45, 155.
Quebrachin p. 209 Anm.
Quercetin p. 146, 224 Anm.
Quercin p. 181.
Quercitrin p. 147, 224 Anm.
Quercit p. 230.
Rappöl p. 100.
Ratanhiagerbstoff p. 161, 163.
„ -roth p. 163 Anm.
Ratanhin p. 213.
Resorcin p. 33.
Rhamnin p. 142.
Rhamnodulcit p. 229.
Rhinacanthin p. 142.
Rhinanthin p. 169.
Rhoeadin p. 208.
Ricinusöl p. 99.
Ricinölsäure p. 17.
Robinin p. 147, 183.

Roccellasäure p. 156.
Rohfaser p. 261.
Rohrzucker p. 73, 219, 224, 228. Siehe auch Saccharose.
Rosskastaniengerbstoff p. 164.
Rottlerin p. 155.
Ruberythrinsäure p. 142.
Rubian p. 142.
Rubichlor p. 237 Anm.
Rübsamenöl p. 100.
Rückblick p. 95.
Rutin p. 147, 183.
Sabadillsamen p. 189.
Sabadillin p. 46, 58, 184, 189.
Sabatrin p. 46, 58, 184, 189.
Saccharosen p. 60, 62, 69, 73, 217, 219, 226.
„ Polarisat. p. 226.
„ quant. Best. p. 70.
Salicin p. 31, 46, 173.
„ -zucker p. 223.
Salicylige Säure p. 23, 28.
Salicylsäure p. 23, 31, 45.
Salpetersäure p. 77, 82.
Samaderin p. 175.
Sand p. 6.
Sanguinarin p. 58, 199.
Santalin p. 144.
Santonin p. 34. 45, 148.
Sapogenin p. 179.
Saponin p. 46, 65, 178.
Sarracenin p. 46.
Säuren p. 62, 67, 230.
„ flüchtige p. 114.
„ freie p. 69.
„ quant. Best. p. 69.
Schleim p. 62, 87, 213, 216.
„ -säure p. 215.
Schmelzpunktsbestimmungen p. 13.
Schwefelsäure p. 231.
Scillaïn p. 177.
Sclererythrin p. 142.
Scleromucin p. 253.
„ -tinsäure p. 86, 252.
„ -xanthin p. 155.
Semina Ignatii und Strychni p. 188.
Senegin p. 46, 176.
Senföl p. 199.
Sesamöl p. 99.
Sicopirin p. 155.
Sinalbin p. 171.
Sincalin p. 210.
Sinistrin p. 64, 217.
Smilacin p. 179.
Solanin p. 46, 54, 184.
Sonnenblumenöl p. 99.
Sorbin p. 224.
Sorbit p. 230.
Sordidin p. 157.
Sparattospermin p. 181.
Sparteïn p. 46, 210.
Stärkemehl p. 214, 253. Vergl. auch Amylon.
„ lösl. p. 253.
Staphisagrin p. 60, 184, 198.
Stearinsäure p. 14, 17, 109.
Stearoptene p. 27.
Stickstoffbestimmungen p. 79.
„ -probe p. 53.
Stictinsäure p. 157.
Strychnin p. 46, 57, 60, 184, 187, 188, 195, 196, 198.
Styracin p. 24.
Styrol p. 105.
Suberin p. 93, 259.
Sumachgerbstoff p. 161, 165.
Surinamin p. 208.
Sylvinsäure p. 124 Anm.
Syringin p. 46, 175.
Taigusäure p. 143.
Tampicin p. 148.
Tanacetin p. 155.
Tanghinin p. 155.
Tannaspidsäure p. 168.
Taraxacin p. 155.
Taxin p. 47, 184, 210.
Tectochrysin p. 125 Anm.
Terpene p. 26.
Thalictrin p. 184.
Thebaïn p. 47, 184, 187, 198.
Thee p. 191.
„ -gerbstoffe p. 166.
Theïn p. 59, 184.
Theobromin p. 46, 184, 187, 192.
Thevetin p. 177.
Thujin p. 147.
Toxicodendronsäure p. 23.
Toxiresin p. 150.
Traubensäure p. 68, 234.
„ -zucker p. 73, 219, 222, 229. Vergl. auch Glycose.
Trehalose p. 226.
Trennungsmethoden f. Pflanzenstoffe p. 3.
Triaethylamin p. 249.
Trimethylamin p. 46, 249.
Trimethylessigsäure p. 116.
Triticin p. 64, 215 Anm. 217.
Trockenbestimmungen p. 4.
Turpethin p. 148.
Tyrosin p. 213.
Ulmengerbstoff p. 166.
Umbelliferon p. 24, 34.
Untersuchung auf Amylon, Pararabin etc. p. 90.
„ „ Eiweisssubst., Ammoniak etc. p. 77.

Untersuchung auf Gerbstoffe p. 36.
„ „ Glycosen u. Saccharosen p. 69.
„ „ in Natron lösl. Subst. p. 87.
„ „ Säuren p. 67.
„ „ Saponin etc. p. 65.
„ der in Aether lösl. Subst. p. 29.
„ „ „ Alkohol „ „ p. 35.
„ „ „ Petroläther „ „ p. 7.
„ „ „ Wasser „ „ p. 62.
„ frischer Pflanzen p. 5.
Usninsäure p. 156.
Vallonengerbstoff p. 165.
Vanille p. 151.
Vanillin p. 150, 172.
Variolin p. 157.
Vasculose p. 257.
Veratrin p. 46, 58, 184. 187, 189.
Veratroïdin p. 184, 195.
Verholzte Gewebe, mikroch. React. p. 94.
Violin p. 208.
Vitellin p. 240.
Vorbereitung des Analysenmateriales p. 5.
Vulpinsäure p. 157.
Wachs p. 7, 11. 107.
Wallnussöl p. 99.
Weidengerbstoff p. 166.
Weinsäure p. 68, 230, 232.
Wrightin p. 208.
Xantheïn p. 113.
Xanthin p. 114.
Xanthophyll p. 110.
Xanthorrhamnin p. 142.
Xanthosclerotin p. 155.
Xylosteïn p. 155.
Zellkerne p. 77.
Zellstoff p. 93, 257.
„ quant. Best. p. 95.
Zeorin p. 157.
Zimmtsäure p. 23.
Zucker p. 62, 69. Vergl. auch Glycosen und Saccharosen.
Zusammensetzung der Pflanzenbestandtheile p. 263, 271.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

Pharmacognosie, Pharmacie und Toxicologie

herausgegeben

von

Dr. N. Wulfsberg

unter Mitwirkung

von

Prof. **Dr. G. Dragendorff** und Prof. **Dr. Marmé.**

14. Jahrg. Bericht von 1879. 20 Bogen. 6 M.

(Der Bericht von 1880 erscheint im Spätherbst 1881.)

Aus neueren Urtheilen der Presse:

Pharmaceutische Rundschau 1881. Nr. 5. „Auf dies jährlich wiederkehrende Werk machen wir unsere Leser besonders aufmerksam, obwohl überzeugt, dass der grösste Theil derselben in seinem Besitz sein wird. (Was leider längst nicht der Fall! Die Verlagsbuchh.) Durch innern Werth und billigen Preis hat der Jahresbericht einstimmige Anerkennung und grosse Verbreitung gefunden. Er ersetzt in der That eine ganze Bibliothek."

Literarisches Centralblatt 1881. Nr. 6. „Die längst anerkannten Vorzüge dieses Berichts finden sich auch in dem neuesten Jahrgang in derselben Weise, wie dies von Referenten bezüglich der frühern hervorgehoben ist" etc. etc.

Pharmaceutische Centralhalle 1881 Nr. 11. „Den Werth dieses Jahresberichts hervorzuheben, ist wohl überflüssig, denn er stellt sich für jeden Pharmaceuten, welcher an dem Fortschreiten seiner Wissenschaft ein Interesse hat, von selbst heraus. Möge dieses schätzbare und beliebte Werk in der vom sel. Wiggers angegebenen Weise sich fortsetzen und ferner der Pharmacie nutzbar erweisen. *Hager.*

Archiv für Pharmacie 1879. 12. „Der vorliegende Jahresbericht bietet wie die früher erschienenen Bände in seiner äusserst sorgfältigen und erschöpfenden Zusammenstellung einen so vollständigen Ueberblick über die neuesten Erscheinungen auf dem Gebiete der Pharmacie und ihrer Hülfswissenschaften, dass dessen Anschaffung nicht genug empfohlen werden kann."

G. Hoffmann in Dresden.

Das „London Pharmaceutical Journal" sagt, indem es den „Jahresbericht" in Nr. 376 ausführlich bespricht und mit ähnlichen Werken anderer Nationen vergleicht, „Dragendorff's Jahresbericht nimmt in der That einen hohen, wenn nicht den höchsten Rang ein unter allen seinen Mitbewerbern. Für jeden Pharmaceuten, der deutsch versteht, wird er eine werthvolle Erwerbung sein". In ähnlicher Weise haben sich vordem holländische, belgische und amerikanische Blätter über den Jahresbericht ausgesprochen, und erlauben wir uns daher diesen Schatz der pharmaceutischen Literatur älteren und jüngeren Pharmaceuten auf das Angelegentlichste zu empfehlen.

☞ **Für Käufer des vollständigen Jahresberichts haben wir die erschienenen 14 Jahrgänge, welche im Ladenpreise 132 M. kosten, auf 66 M. herabgesetzt.**

Grundriss

der Vorlesungen über

Pharmacognosie

des

Pflanzen- und Thierreichs

von

Dr. Wilh. Marmé,

o. ö. Professor der Pharmacologie und Pharmacognosie, Director des pharmacologischen Instituts zu Göttingen.

$6^1/_2$ Bogen. 8. gch. Preis 1 M. 80 Pf.

In einer kürzlich erschienenen ausführlichen Besprechung in der schwedischen „Farmaceutisk Tidsskrift" heisst es u. A. über vorstehendes Buch:

„Es ist kein vollständiges Lehrbuch, das hier gegeben wird, sondern ein Schema, wo der eigentlich beschreibende Theil des Textes fortgelassen und das Hauptgewicht auf die Anordnung, die Auswahl und auf Vollständigkeit in den bei jedem Artikel zusammengestellten speciellen Erklärungen gelegt ist.

Was die Anordnung betrifft, so sind, um das Gedächtniss nicht mit entbehrlichen Eintheilungen und Namen zu belästigen, die geläufigen naturhistorischen Systeme befolgt. In Rücksicht auf die Auswahl werden neben den in den wichtigeren europäischen Pharmacopöen aufgeführten officinellen Droguen nur einige neuerzeits viel besprochene Arzneimittel und Gifte, sowie diejenigen, die nach der nordamerikanischen Pharmacopöe officinell sind, behandelt. Letztere sind, soweit sie nicht zugleich in Europa benutzt werden, mit kleineren Buchstaben gedruckt. Für jedes Mittel wird angegeben:

1) Abstammung, d. h. systematischer Name und Fundort der betreffenden Pflanze, resp. Thiers;

2) Name der Drogue, nach der deutschen Pharmacopöe, wenn das Mittel hieher gehört;

3) die chemischen Bestandtheile;

4) Präparate der deutschen Pharmacopöe, in die das Mittel eingeht.

Das Buch ist zunächst als Hülfsmittel bei den Vorlesungen über Pharmacognosie berechnet. Es wird übrigens auch ein bequemes Repetitionsbuch kurz vor dem Examen sein (es ist nur 83 Seiten stark) und kann endlich jedem empfohlen werden, der ohne Mühe eine Uebersicht der neueren Fortschritte auf dem Gebiete der Pharmacognosie erwerben will. Sowohl in der Nomenclatur wie auch namentlich in der Angabe der chemischen Bestandtheile ist das Buch vollständig zeitgemäss."

Im „Literar. Centralblatt" 1881, Nr. 20 heisst es zum Schluss einer längern Besprechung: „Das Schriftchen erfüllt in vollem Masse die Aufgabe, die sich der Verfasser gestellt".

In der „Pharmaceut. Rundschau 1881 Nr. 4": „Wir können dieses vorzügliche Repetitorium unsern studirenden Fachgenossen aufs wärmste empfehlen, da es ihnen beim Studium, wie bei der Vorbereitung zum Examen unschätzbare Dienste leisten wird."

In ähnlicher Weise sprachen sich zahlreiche andere Beurtheiler aus.

Grundzüge
der
Geschichte der Pharmacie
und derjenigen Zweige der Naturwissenschaft, auf welchen sie basirt,
von
Carl Frederking.

20 Bogen. gr. 8. Preis 6 Mark.

„Mit dieser Arbeit eines unserer besten Veteranen im pharmaceut. Fache wird eine seit 40 Jahren tiefgefühlte Lücke der pharmaceut. Literatur ausgefüllt", — mit diesen Worten ward die erste der zahlreichen Recensionen eingeleitet (Pharm. Centralhalle 1874, N. 49), die das interessante Buch erfuhr. Nur in der „Bunzlauer pharm. Zeitung" ward durch einen Anonymus der Versuch gemacht, dasselbe in gehässigster Weise zu bekritteln; es sollte aber auch dieses Vorgehen dem würdigen Verfasser zum Besten dienen, sofern es die Herren A. Frickhinger und E. L. Seezen veranlasste, im Repertorium der Pharmacie XXIV. Bd., p. 178 und in der Apothek.-Zeitung 1875 N. 15 sein Werk um so eingehender zu besprechen und zu empfehlen.

Solcher Anerkennung gegenüber ist zu hoffen, dass diese Geschichte der Pharmacie bald in keiner pharmaceutischen Bibliothek mehr fehlen wird und da sie, wie nicht leicht ein anderes Buch, das Interesse und die Liebe zur Wissenschaft zu fördern geeignet ist, so dürfte sie sich vorzugsweise zu einem Festgeschenk für Lehrlinge und Gehülfen des Apothekerstandes eignen.

Aussergewöhnliche Preisermässigung
eines
neuen und anerkannt trefflichen Werkes.

Handbuch
der
Physiologischen Therapeutik und Materia Medica
von **Dr. Hermann Köhler,**
Professor der Pharmakologie zu Halle.

84 Bogen. Lex.-8. Preis 24 M., **herabgesetzt auf 12 M.**

Eine präcise, zweckentsprechende Beschreibung der physikalischen Eigenschaften und chemischen Zusammensetzung der Arzneimittel, eingeleitet durch historische Bemerkungen und Angaben über die Abstammung der zu Arzneizwecken dienenden, allen drei Naturreichen entstammenden Droguen und Präparate, eine möglichst erschöpfende Darstellung der seitens der wirksamen Bestandtheile derselben hervorgerufenen Veränderungen der Organfunctionen und eine auf den physiologischen Betrachtungen basirende Begründung der Indicationen und Contraindicationen für die therapeutische Anwendung der genannten Mittel ist das durch vorliegendes Handbuch der physiologischen Therapeutik angestrebte Ziel. — Dass dies Ziel so weit möglich erreicht wurde, davon zeugt die grosse Anerkennung und die starke Verbreitung, welche das unlängst vollendete Werk gefunden.

Die grosse Mehrzahl der kritischen Blätter hat dies ausgezeichnete Werk als einen Fortschritt auf dem wichtigsten Gebiete der Medicin begrüsst und jedem Praktiker empfohlen. Wir dürfen uns daher wohl bescheiden, uns über seine Bedeutung des Weiteren auszulassen. —

☞ **Grund der etwas auffallenden Preisherabsetzung ist die der Verlagshandlung Seitens des Verfassers durch Herausgabe eines Auszugs bereitete Concurrenz! — Die Herren Aerzte und Pharmacologen werden nunmehr bei nur 2 Mrk. Differenz es doch vorziehen das Original statt des Auszugs zu kaufen.**

Vandenhoeck & Ruprecht's Verlagsbuchhandlung in Göttingen.

Druck von Oskar Bonde in Altenburg.

A. B. Lyons
Jan 7 1882

Die

chemische Werthbestimmung

einiger

starkwirkender Droguen

und der aus ihnen angefertigten

Arzneimischungen

von

Dr. G. Dragendorff,
ord. Professor der Pharmacie an der Universität Dorpat.

St. Petersburg 1874.
Verlag der Kaiserlichen Hofbuchhandlung H. Schmitzdorff
(Karl Röttger).

Das Uebersetzungsrecht wird vorbehalten.

Von der Censur gestattet. Dorpat, den 17. Juli 1874.

Druck von C. Mattiesen in Dorpat 1874.

Dem vierten internationalen

Apotheker-Congress

in

St. Petersburg

als Gabe aus dem Dorpater pharmaceutischen Institut dargebracht.

Die neueren Pharmacopöen haben es mit Recht für nöthig gefunden, bei den chemischen Praeparaten die characteristischen Merkmale und Reactionen anzuführen, durch welche Verunreinigungen und Verfälschungen dieser Praeparate erkannt werden können. Desgleichen schreiben sie für einige starkwirkende Droguen das Quantum wirksamer Substanz vor, welches diese enthalten sollen. Selten wurden diese Bestimmungen auch auf galenische Compositionen, welche aus den narkotischen Droguen dargestellt werden, ausgedehnt, noch seltener von den Pharmacopöen Methoden angegeben, mittelst derer Quale und Quantum der wirkenden Substanz ermittelt werden können.

Wie fühlbar sich das Bedürfniss nach Vorschriften dieser Art macht, erhellt schon daraus, dass bereits zwei pharmaceutische Congresse Erörterungen über diesen Gegenstand auf ihre Tagesordnung gesetzt haben. Und wenn diese Fragen in Paris und Wien unerledigt blieben, so folgt daraus gewiss nicht, dass man sie unterschätzte. Der Gegenstand kann eben nicht auf Congressen, er muss im Laboratorium angegriffen werden. Zu einer Diskussion fehlten die Vorarbeiten. Manchem Theilnehmer jener Congresse fehlte wohl auch die Zuversicht, dass mit den Hülfsmitteln unserer Wissenschaft bereits diese Vorarbeiten ausgeführt werden könnten.

Dass es sich aber doch eines Versuches, obigem Desiderat gerecht zu werden, lohnen dürfte, mögen die folgenden Blätter, die ich gelegentlich zu vervollständigen beabsichtige, zeigen. Gegenstand derselben ist die chemische Werthbestimmung einiger Droguen und Compositionen, welche mit zu den stärkstwirkenden des Arzneischatzes zählen und bei deren Untersuchung ich mich an die neusten Pharmacopöen der wichtigeren Culturstaaten angeschlossen habe. Mein Wunsch war es analytische Methoden aufzufinden oder zu prüfen, welche mit den Hülfsmitteln einer gut eingerichteten Apotheke

und den Kräften eines geschulten Pharmaceuten ausgeführt werden können. Für solche Droguen, für welche wie z. B. beim Opium bereits in der Literatur mehrere Methoden zu einer Werthbestimmung vorlagen, habe ich zwar über die besseren Vorschläge referirt, eingehender aber nur diejenigen besprochen, welche mir im Augenblick die zweckmässigeren zu sein scheinen. Aufgabe war es besonders, den Grad der Zuverlässigkeit dieser Methoden zu ermitteln, ihre Fehlerquellen und deren möglichste Eliminirung beherrschen zu lernen. Die bei dieser Gelegenheit gemachten Angaben über den Alkaloidgehalt mancher Compositionen werden, da dergleichen bisher in der Literatur nur sparsam vorliegen, wie ich denke, nicht unwillkommen sein.

Als leitender Gedanke schwebte mir ausserdem vor, den Apothekern Mittel an die Hand zu geben, damit sie in streitigen Fällen die Brauchbarkeit ihrer Medicamente beweisen können, dem Revidenten aber Gelegenheit zu verschaffen, sich von der Güte der in den Apotheken vorräthigen und von diesen abgelassenen Heilmittel zu überzeugen.

Letzterer Satz spricht zugleich aus, welchen Gebrauch ich von Vorschlägen dieser Art bei Apothekenrevisionen gemacht zu sehen wünsche. Es kann nie Aufgabe eines Revidenten werden, jede vorhandene Drogue, jedes zusammengesetzte Medicament auf seinen Gehalt an wirksamer Substanz quantitativ zn analysiren. Aber er muss für jedes derselben ein Mittel zur Hand haben, um den Gehalt in zweifelhaften Fällen feststellen zu können.

Die hier erwähnten Methoden sind zum grossen Theil im Laufe der letzten zehn Jahre von mir, meinen Mitarbeitern und Schülern im Dorpater pharmaceutischen Institute erprobt worden. Hoffentlich liefert die Zusammenstellung derselben einen Beitrag zur Beurtheilung der schon mehrfach ventilirten Frage über Zweckmässigkeit besonderer pharmaceutischer Laboratorien an den Universitäten.

Dorpat, im Juni 1874.

Der Verfasser.

I.

Aconit und seine Präparate.

§ 1. Die meisten Pharmacopöen lassen die Herba und Tubera Aconiti vom Napellus L. und den ihm zunächst verwandten Arten der Gattung Aconitum einsammeln. Als wirksamer Bestandtheil aller dieser kann, nachdem sich die Ansicht einiger Autoren, dass sie zwei verschiedene wesentliche Stoffe, ein narkotisches Alkaloid und einen scharfen Körper enthalten [1]), als unhaltbar ergeben hat, das Aconitin angesehen werden. Denn die Alkaloide Napellin und Narkotin, von denen ersteres wie Aconitin wirkt, finden sich, wenn überhaupt, in so geringer Menge vor, dass sie nicht weiter in Betracht kommen. Duquesnel, welchem wir eine verbesserte Darstellungsmethode des Aconitins verdanken [2]), giebt ihm die Zusammensetzung C^{27} H^{40} NO^{10} und das Aeq. 538, während die ältere Formel Planta's C^{30} H^{47} NO^{7} dem Aeq. 533 entspräche [3]), was keine bedeutende Differenz ist.

§ 2. Bei Beurtheilung des officinellen Aconits und der aus ihm angefertigten Präparate fragt es sich zunächst, ob sie überhaupt Aconitin enthalten, dann wieviel desselben vorhanden sei. Die zur Beantwortung der ersteren Frage nothwendige qualitative Untersuchung kann auf Grundlage meiner schon früher publicirten Arbei-

---

1) Prager Vierteljahrschr. f. Med. B. 2 p. 129. — Vergl. auch meine „Beitr. z. ger. Chem." St. Ptbg. 1872 p. 55 und Schroff jun. „Beitr. z. Kenntn. des Aconit." Wien 1871.

2) Journal de Pharm. et de Chim (4. Ser.) T. 14 p. 94 und „De l'aconitine cryst. et de préparat. d'aconit." Paris 1872.

3) Annal. de Chem. und Pharm. B. 74 p. 257.

ten [1]) ausgeführt werden. Die auf Aconitin zu prüfende Substanz wird, wenn nöthig, mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure bei 40°—50° ausgezogen, der Auszug nach 12—24 Stunden colirt und zur Syrupconsistenz verdunstet. Der hier bleibende Rückstand wird mit dem 3—4fachen Volum Alkohol gemengt, nach einigen Stunden filtrirt und destillirt. Endlich wird aus dem wieder mit Wasser verdünnten Destillations-Rückstande [2]), nachdem dieser, sauer wie er ist, durch Ausschütteln mit Benzin von fremden Stoffen gereinigt worden ist, das durch Neutralisiren mittelst Ammoniak frei gemachte Aconitin durch Ausschütteln mittelst rectificirten Benzins extrahirt und nach Verdunsten des völlig von wässriger Flüssigkeit getrennten Benzinauszuges constatirt. Zu letzterem Zweck empfiehlt sich neben dem scharfen Geschmack die von Hasselt entdeckte Reaction: Erwärmen mit Phosphorsäure bis Violettfärbung eintritt; die von mir beobachtete Schwefelsäurereaction: Farbenübergang von Braun durch Rothbraun, Violettroth zu Violett bei mehrstündigem Stehen mit der conc. Säure; die von Schneider beschriebene Rothfärbung mit Zucker und Schwefelsäure und die Reaction gegen Phosphormolybdänsäure, bei der besonders zu beachten ist, dass der anfänglich schmutzig gelbe Niederschlag nach einigen Stunden bläulich wird. Von den galenischen Praeparaten oder von den officinellen Aconiten nimmt man zu diesem qualitativen Versuch soviel in Arbeit, dass 0,003—0,004 Grm. Alkaloid isolirt werden kann. Diese Menge ist genügend um damit alle 4 Reactionen auszuführen.

§ 3. Ueber die quantitative Bestimmung des Aconitins ist Folgendes zu sagen.

Dass das Aconitin mittelst der zuerst von Mayer empfohlenen Methode mit Kaliumquecksilberjodid titrirt werden kann, hat sich durch Untersuchungen, welche Zinoffsky [3]) in meinem Laboratorium

1) Pharm. Ztschr. f. Russland Jahrg. 5 p. 92. — „Ermittelung der Gifte" St. Ptbg. 1868, Schmitzdorff, p. 224 ff. u. p. 286. — „Beiträge z. gerichtl. Chem." St. Ptbg. 1872 p. 55. In letzterem Werke sind die Mehrzahl der hier abgehandelten Körper besprochen und sind dort namentlich Belege für die Empfindlichkeit der qual. Nachweisungsmethoden mitgetheilt, auf die ich hier ein für alle Mal verweise.

2) Aconittincturen und -essenzen brauchen nur destillirt und ihr Rückstand nachdem er mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen und filtrirt worden den Ausschüttelungen überlassen zu werden.

3) „Die quant. Best. des Emetins, des Aconitins u. des Nicotins." Diss. Dorpat 1872.

ausgeführt hat, beweisen lassen. Die von Mayer empfohlene Titreflüssigkeit, von welcher häufiger in diesem Werke gesprochen werden muss, enthält in einem Lit. 13,546 Grm. Quecksilberchlorid und 49,8 Kaliumjodid, ist demnach eine $^1/_{20}$ normale. Ihre Wirkung beruht auf dem Zustandekommen eines in Wasser sehr schwerlöslichen Alkaloiddoppeljodides, welches im vorliegenden Falle aus 1 Aeq. Aconitinjodid und 1 Aeq. Quecksilberjodid [1]) besteht. Aus 1,8788 Grm. Aconitinquecksilberjodid erhielt Herr Zinoffsky 0,3551 Grm. Quecksilbersulfuret, woraus sich für Aconitinquecksilberjodid das Aeq. 1227,4 und für Aconitin 516,6 berechnet, welche letztere Zahl genügend mit den oben angegebenen Formeln übereinstimmt. Auch Mayer [2]) hatte ziemlich gleichen Wirkungswerth seines Reagens gegen Aconitin angegeben (1 CC=0,0268 Grm.). Es wird demnach jeder CC des Reagens $^1/_{20000}$ Aeq. Aconitin d. h. nach Duquesnel 0,0269 Grm., nach Planta 0,02665 Grm. Aconitin anzeigen. Dass der Niederschlag nach Zinoffsky kaum noch in einer Lösung erkennbar ist, welche im CC 0,00005 Grm. Aconitin enthält, kann als Beweis der grossen Empfindlichkeit der Reaction und soll nach Zinoffsky als Grundlage zur Berechnung einer Correctur benutzt werden, welche man zur Erlangung genauer Resultate anbringen kann. Wenn der letzte Tropfen des Reagens keinen Niederschlag mehr hervorgebracht hat, so misst man die Anzahl CC der untersuchten Flüssigkeit und rechnet für jeden derselben 0,00005 Grm. der nach dem Titreverbrauch berechneten Aconitinmenge hinzu. In der Regel wird man indessen von dieser Correctur als zu unbedeutend für einen Titrirversuch absehen. Der Versuch wird in einem Becherglas und mit einer Lösung, welche annähernd 1 : 150 — 1 : 200 Wasser enthält, ausgeführt. Um das Ende der Reaction zu erkennen, filtrirt man nach jedem neuen Zusatz des Reagens einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf ein Uhrgläschen und bringt denselben mit einem Tropfen der Titrelösung, den man aus der Burette genommen hat, zusammen. Zeigt sich noch ein Niederschlag, so wird der Tropfen nebst dem Filter wieder in das Becherglas zurückgespritzt und aufs Neue von dem Reagens zugefügt.

---

1) Alle in dieser Arbeit vorkommenden Rechnungen sind unter Zugrundelegung folgender Aeq. Gew. ausgeführt worden C = 12; O = 16; S = 32; Hg = 200; J = 127; Cl = 35,46; Br = 80; N = 14; H = 1. Die häufiger vorkommende Abbreviatur M. L. bedeutet Mayer'sche Lösung.

2) Vergl. American. Journal of Pharm. T. 35 p. 20.

Schon Mayer hatte darauf aufmerksam gemacht, dass Alkohol, Essigsäure, freies Ammon die Reaction des Kaliumquecksilberjodides stören, während Gummi, Eiweiss und, wie ich hinzufüge, Zucker und Dextrin, wenigstens wenn sie in solchen Mengen wie sie in der Regel in Pflanzenauszügen etc. vorkommen, anwesend ist, nicht hinderlich sind. Mit Gummi und Schleim haben auch Zinoffsky und Johannson in meinem Laboratorium Versuche angestellt, welche obige Behauptung Mayer's bestätigen. Desgl. haben sie für die Weinsorten, welche gewöhnlich zu pharmaceutischen Praeparaten verwendet werden, dargethan, dass wenn aus ihnen der Alkohol fortgeschafft wurde, sie mit dem Reagens keine Niederschläge geben und dessen Wirkung gegen Alkaloide nicht beeinträchtigen.

Abgesehen von diesen Bemerkungen, welche so ziemlich auf alle Alkaloide passen, sind fast bei jedem einzelnen derselben noch Cautelen zu berücksichtigen, ohne welche ein genaues Resultat nicht erlangt werden kann und die ich in den einzelnen Abschnitten angeben werde. Ich möchte glauben, dass das Fehlen solcher Angaben in Mayer's Originalaufsatz die Ursache gewesen, wesshalb seine Methode bisher nur selten verwendet und sogar von Autoritäten wie Mohr mit Geringschätzung behandelt wurde.

Die Genauigkeit des Verfahrens geht aus folgenden, von Zinoffsky ermittelten Zahlen, hervor.

I, 0,117 Grm. wasserfreien Aconitins verbrauchten 4 CC Mayersche Lösung = 0,1066 Grm. (Planta) oder 0,1076 Grm. (Duquesnel). Correctur für 64 CC Flüssigkeit = 0,0032 Grm. Gefunden 0,1098 Grm. (Planta) oder 0,1108 Grm. (Duquesnel).

II, 0,10107 Grm. Aconitin. Verbrauch 3,7 CC M. L. = 0,0986 Grm. (Planta) oder 0,09953 Grm. (Duquesnel). Correctur für 31 CC. 0,00155 Grm. Wiedergefunden 0,10015 Grm. (Planta) oder 0,10108 Grm. (Duquesnel).

III, 0,139 Grm. Aconitin [1]). Verbrauch 5,0 CC M. L. Volum der Flüssigkeit 28 CC. Nachgewiesen 0,13465 Grm. (Planta) oder 0,135 Grm. (Duquesnel).

---

1) Das zu diesen Versuchen benutzte Aconitin war von Herrn Zinoffsky dargestellt und stimmte, wovon ich mit überzeugt habe, mit demjenigen Duquesnel's überein. Bei den Vers. I—III war es ungetrocknet (mit 10 % Wasser) angewandt, aber auf wasserfreie Substanz berechnet.

IV, 0,1419 Grm. Aconitin, welches längere Zeit auf 80° erhitzt war. Verbrauch 5,2 CC M. L. Volum der Flüssigkeit 25 CC. Nachgewiesen 0,1398 Grm. (Planta) oder 0,1411 Grm. (Duquesnel).

§ 4. Zur Untersuchung von Aconitknollen fertigte Herr Zinoffsky zunächst Auszüge des Pulvers mit dem 10fachen Gewicht dest. Wassers unter Zusatz von je einem Tropfen verd. Schwefelsäure (1 : 8) auf jeden Grm. der Drogue an. Er fand dann bei einem Feuchtigkeitsgehalt der Drogue von 12,8% durch Titriren in zwei Versuchen resp. 1,7885% und 1,65% Alkaloid. Als er das Pulver mit dem 10fachen Gewicht Weingeist, gleichfalls unter Zusatz obiger Menge Schwefelsäure extrahirt hatte, zeigte ihm der Titrirversuch nach Abdunsten des Alkohols in dem wieder in Wasser gelösten Rückstande der Tinctur etwas weniger Alkaloid und zwar bei 3 Versuchen resp. 1,43%; 1,50% und 1,50% an. Ich setze voraus, dass die Ursache dieser Differenz in einer mangelhaften Extraction der, bekanntlich stärkmehlreichen, Drogue durch Weingeist gesucht werden muss und rathe die Erschöpfung derselben mit Wasser herbeizuführen. Es dürfte sich dabei empfehlen, genau soviel Flüssigkeit auf dass Pulver zu giessen, dass ihre Menge, zusammen mit der in der Drogue vorhandenen Feuchtigkeit das 10fache vom Gewichte der Trockensubstanz ausmacht. Im obigem Falle wären dazu 85,92 Grm. Wasser erforderlich gewesen. Das Kochfläschchen mit der Mischung tarirt man, lässt 24 Stunden bei einer Temperatur von 40°—60° stehen und ersetzt vor dem Filtriren das abgedunstete Wasser wieder. Man umgeht so das Auswaschen des Filterrückstandes. Von 20 Grm. Pulver wird man gegen 130 CC filtrirten Auszuges erhalten, die man in 2 genau abgemessene Portionen der Analyse unterwirft. Wie aus obigen Beispielen hervorgeht, kommt die Berechnung auf Grundlage der Formel Duquesnel's der Wahrheit sehr nahe und man wird sich dieser in Zukunft zu bedienen haben, also für jeden CC verbrauchten Mayer'schen Lösung 0,0269 Aconitin und für jeden CC der zuletzt vorhandenen Mischung 0,00005 Grm. ansetzen [1]).

---

1) In der Meinung, dass sich die Zusammensetzung des Niederschlages in der später beim Atropin zu besprechenden Weise (§ 22) ermitteln lasse, sah ich mich getäuscht. Aus einem Auszug von 3,23 Grm. Aconitknollen wurde das Alkaloid mittelst Mayer'scher Lösung gefällt, wozu 1,3 CC verbraucht wurden. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol gelöst und die Lösung verdunstet. Der nach längerem Trocknen gewogene Rückstand

§ 5. Ich hatte gehofft durch Extraction der Aconitknollen mit schwefelsäurehaltigem Weingeist, die länger fortgesetzt und mit feinem Pulver ausgeführt wurde, Resultate wie mit dem wässrigen Extracte erlangen zu können. Unter diesen Umständen würde sich erstere mehr empfohlen haben, weil die Auszüge besser filtriren. Aber ich erhielt auch nach 3—4tägiger Einwirkung des Weingeistes weit weniger Alkaloid als nach 24stündiger Digestion mit Wasser. Auch hier wurde vor dem Filtriren der verdunstete Weingeist ersetzt und der Filterrückstand nicht weiter ausgewaschen. Natürlich musste hier und auch bei Filtration des wässerigen Auszuges in eine Flasche filtrirt und der Trichter mit einer Glasplatte bedeckt werden. Aus 20 Grm. gepulverter Knollen erhielt ich 180 CC Auszug, von denen 40—60 CC. für einen Versuch ausreichten. Die für denselben bestimmte Menge der Tinctur musste vor dem Titriren durch Eindampfen vom Alkohol befreit werden, weil dieser, wie erwähnt, die Reaction des Kaliumquecksilberjodides stört. Ich erhitzte zu dem Zweck nach Zusatz von etwas Wasser im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz und bis kein Weingeistgeruch mehr bemerkt wurde, ohne aber zur Trockne zu verdunsten. Den Rückstand, der noch mit mehr Wasser gemischt wurde, liess ich vor dem Filtriren erkalten und richtete mich so ein, dass sein Volum zusammen mit dem des Waschwassers wiederum annähernd der in Arbeit genommenen Tinctur gleich kam. Bei Parallelversuchen fand ich im Wasserauszuge bei je 2 Versuchen resp. 1,48 % und 1,57 %, im Weingeistauszuge resp. 1,08 % und 1,05 % Aconitin.

§ 6. Will man die Weingeistextraction vornehmen, so würde es sich empfehlen, zunächst das Object mit dem doppelten Gewicht schwefelsäurehaltigen Wassers zu durchfeuchten und nach 24-stündiger Digestion soviel Weingeist zuzusetzen, dass aus 10 Grm. des wasserfrei gedachten Pulvers 100 CC Flüssigkeit (Weingeist und

---

hatte ein Gewicht von 0,0393 Grm. anstatt 0,1595 Grm., welche die Rechnung vermuthen liess. Ebenso wurde die Lösung aus 3,3 Grm. Aconitknollen titrirt, wobei 1,6 CC verbraucht waren, der abfiltrirte Niederschlag wog nachdem er ausgewaschen und auf dem Filter getrocknet war 0,1963 Grm. anstatt 0,4304 Grm., die der Rechnung nach vermuthet wurden. Der Niederschlag muss in reinem Wasser viel leichter löslich sein wie in salz- und säurehaltigem. Dieses Ergebniss beweist auch, dass an Stelle der volumetrischen Analyse mit Kaliumquecksilberjodid nicht wohl eine gewichtsanalytische auf derselben Grundlage treten kann.

Wasser) kommen und dann nach 2—3tägigem Maceriren, wie oben zu verfahren. In dieser Weise habe ich recht befriedigende Resultate erlangt. Ich erhielt bei einer Aconitknolle, welche an schwefelsäurehaltiges Wasser allein 1,0 % Alkaloid abgab, folgende Resultate.

I. Digestion von 10 Grm. des Pulvers mit 20 CC schwefelsäurehaltigem Wasser, dann 24stündige Maceration mit 80 CC Weingeist von 90% Tr. ergab 65 CC Filtrat. Davon die Hälfte = 3,25 Grm. der Knolle verbrauchte 1,15 CC M L. (30 CC Mischung) = 1%, die andere Hälfte verbrauchte 1,2 CC M. L. (29 CC Mischung) = 1,04 %.

II. Digestion von 10 Grm. des Pulvers mit 20 CC schwefelsäurehaltigem Wasser, dann 3tägige Maceration mit 80 CC Weingeist. Filtrat 62 CC. Die eine Hälfte bedurfte 1,15 CC M. L. (22 CC Misch.), die andere 1,17 CC M. L. (24 CC Misch.), demnach gefunden resp. 1,03 % und 1,05 %.

§ 7. Bei Untersuchung der Herba Aconiti kann diese gleichfalls mit Wasser und mit Alkohol extrahirt werden. Auch hier wird man bei trockenem Kraute mit 20 Grm. des Pulvers ausreichen. Hat man frische Theile der Aconitpflanzen zu prüfen, so nehme man wo möglich 40—50 Grm. derselben [1]) in Arbeit und bei frischen Blättern rathe ich entschieden zur sofortigen Weingeistextraction. Sehr empfehlen möchte ich übrigens, falls wässrige

1) Herr Zinoffsky fand in hier cultivirten Pflanzen folgenden Aconitingehalt

Bezeichnung der Aconitart.	Untersuchter Theil.	Zeit des Einsammelns.	Wassergehalt.	% Alkaloid auf frische Substanz.	% Alkaloid auf Trockensubstanz.
Acon. Stoerkeanum	Blätter	8. Juni 1871	81,3 %	0,1699 %	0,909 %
desgl.	Stengel	desgl.	55,39 %	0,1166 %	0,261 %
desgl.	Blüthen	desgl.	79,4 %	0,3418 %	1,659 %
Acon. Napellus	Blätter	desgl.	79,2 %	0,1760 %	0,845 %
desgl.	Stengel	desgl.	51,24 %	0,1236 %	0,253 %
desgl.	Blüthen	desgl.	71,3 %	0,4350 %	1,516 %
Acon. variegatum	Blätter	desgl.	77,3 %	0,1670 %	0,736 %
desgl.	Stengel	desgl.	60,2 %	0,1090 %	0,274 %
desgl.	Blüthen	desgl.	71,3 %	0,435 %	1,516 %
Acon. Stoerkeanum	Blätter	26. Juli 1871	80,6 %	0,2710 %	1,397 %
desgl.	Stengel	desgl.	69,5 %	0,2770 %	0,908 %
desgl.	Blüthen	desgl.	86,8 %	0,7294 %	5,526 %

Auszüge desselben und auch die der getrockneten Waare vorliegen, vor dem Titriren auf $^1/_3$ oder $^1/_4$ ihres Volums einzuengen. Man findet im Handel Aconitkraut, welches sehr alkaloidarm ist und in den Auszügen des letzteren stellt sich mitunter die Trübung mit Mayer'scher Solution nur langsam ein, so dass man schwer hat das Ende des Versuches zu finden. Dass übrigens auch hier die combinirte Extraction mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Weingeist (siehe § 6) gute Resultate giebt, belegen nachfolgende Versuche, welche Herr Stud. Kruse unter meiner Aufsicht ausgeführt hat. 95 CC eines Auszuges 1 : 10 wurden von Herrn Kruse in 2 Theile getheilt, die eine Portion ohne Weiteres mit Mayer'scher Lösung versetzt, doch bereits nach Zugabe von 0,32 CC, konnte nicht mehr erkannt werden, ob der Versuch beendet sei. Bei der zweiten Hälfte wurde auf $^1/_3$ verdunstet und dann liess sich die Titrirung ganz befriedigend zu Ende führen. Der Verbrauch von

---

Ich füge dem noch eine Tabelle hinzu über den Alkaloidgehalt der vor der Blüthe gesammelten Pflanzen, bei der ich namentlich auch auf die mir zugänglichen Varietäten des A. Napellus Rücksicht genommen habe.

Name	Wassergehalt.	Alkaloid-% der feuchten Substanz.	Alkaloid-% der trockenen Substanz.
Aconitum Napellus	78,4 %	0,099 %	0,46 %
„ „ tauricum	83,6 %	0,196 %	1,195 %
„ „ Mielichhoferi .	79,2 %	0,0657 %	0,316 %
„ „ laetum Rchb. .	84,7 %	0,1144 %	0,747 %
„ „ multifidum . .		0,111 %	
„ „ strictum	81,7 %	0,1376 %	0,752 %
„ „ Bernhardianum	82,3 %	0,1494 %	0,844 %
„ „ Wildenowii . .		0,3274 %	
„ „ angustifolium .		0,1394 %	
„ Stoerkeanum	72,6 %	0,0538 %	0,195 %
„ variegatum	78,6 %	0,0659 %	0,308 %

Alle diese Proben wurden am 13. Juni 1874 dem hiesigen botanischen Garten entnommen, wo die Mutterpflanzen neben einander wachsen. Der oberirdische Theil der meisten war damals ca. 50 Cmtr. hoch mit Ausnahme des A. Nap. multifidum und Willdenowii, welche in der Entwickelung etwas zurück und ca. 25 Cmtr. hoch waren. Zu den Analysen wurden Blätter, Stengel und Knolle gemeinschaftlich verbraucht. In käuflichen gedrockneten Mutterknollen des A. Napellus fand ich bei 2 Versuchen 0,76 % und 0,70 %, während die von demselben abgetrennten Töchterknollen durchschnittlich 1,53 % besassen.

0,57 CC bewies, dass das Kraut nur 0,32 % Aconitin enthielt. 14 Grm. Aconitkraut wurden mit 50 CC schwefelsäurehaltigen Wassers digerirt, 90 CC Alkohol zugemischt und mit 97 CC Filtrat in gewöhnlicher Weise verfahren. Beim Titriren wurde 1,4 CC M. L. verbraucht, welche einem Gehalt des Krautes von 0,367 % Aconitin entsprachen.

Bei einem anderen Kraute fand Herr Kruse im wässrigen Auszuge 1,0 % Aconitin, im wässrig alkoholischen 1,02 %.

§ 8. Ist die spirituöse oder aetherische Aconittinctur oder Essentia Aconiti der Officinen zu untersuchen, so nehme man resp. 50 und 25 Grm. (von der Tinctur der Pharmacopoeia of the United States genügen 15—20 Grm. derselben), verdunste im Wasserbade den Weingeist, extrahire den Rückstand mit Wasser unter Zusatz von 3—5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und verfahre nach dem Filtriren des völlig erkalteten Gemisches wie in § 3 und 4. Der Succus Aconiti der belgischen Pharm. kann sofort mit Schwefelsäure versetzt und titrirt werden. Herr Zinoffsky fand in der Tinctur der russischen Pharmacopoe bei 2 Versuchen resp. 0,116 % und 0,100 % Aconitin. Ich erhielt bei einem ähnlichen Praeparat 0,089 %. Auch das Linimentum Aconiti der englischen und der United States Pharm. wird in dieser Weise geprüft, wobei man zu einem Versuch cc. 10 Grm. desselben benutzt.

§ 9. Das Aconitextract kann direct mit schwefelsäurehaltigem Wasser warm erschöpft werden. Es ist aber ganz unzulässig, nur mit destillirtem Wasser auszuziehen und ohne Zusatz von Schwefelsäure zu titriren. Dabei scheidet sich oft gar kein Niederschlag aus und selbst wenn man nachträglich (d. h. wenn schon Mayersche Lösung zugesetzt worden) Schwefelsäure in die Flüssigkeit bringt, wird das Resultat ungenau. Nach dem Erkalten wird der Auszug, wenn das Extract mit starkem Weingeist angefertigt war, filtrirt und nach § 3 und 4 analysirt. Man benutze zu einem Versuch cc. 4 Grm. des Praeparates. In demjenigen der russischen Pharmacopoe fand Herr Zinoffsky resp. 6,12 % und 6,5 %, ich in einem anderen gleich dargestellten Extracte 4,36 %.

§ 10. Das Extractum Aconiti cum Dextrino und das mit Aconitpulver ausgetrocknete Extract der Belgier kann in derselben Weise behandelt werden (man nehme cc. 5—6 Grm.). Das in ersterem vorhandene Dextrin bedingt keinen Fehler. Das Präparat einer hiesigen Apotheke enthielt nach meiner Bestimmung 1,11 %. In demjenigen einer andern Apotheke fand Herr Kruse 0,60 %;

Präparate aus 3 St. Petersburger Geschäften enthielten resp. 1,8 %, 1,01 % und 0,696 %. Vom Syrupus de Aconito der französischen Pharmacopoe muss zunächst der Weingeist abdestillirt und dann wieder mit Wasser verdünnt werden.

§ 11. Aus dem möglichst fein geschabten Emplastrum Aconiti der Belgischen und United States Pharm. muss man vor Einwirkung des säurehaltigen Wassers die Aconitbestandtheile mit Weingeist extrahiren, wozu man 15 Grm. des Pflasters verbraucht. Die erhaltene Tinctur wird dann, nachdem der grössere Theil des Alkohols abdestillirt wurde, nach § 3 und 4 weiter untersucht. Die Pomada de Aconitina der Farmacopea española kann man auch so untersuchen, dass man das Fett mit Petroleumaether fortnimmt und das in diesem unlösliche Aconitin nach dem Filtriren wägt.

§ 12. Ich ziehe die Bestimmung des Aconitins nach dem Verfahren Mayer's allen anderen bisher bekannt gewordenen vor. Schon früher [1]) habe ich nachgewiesen, dass bei Versuchen Aconitin aus seinen Lösungen durch Ammoniak oder fixe Basen zu fällen [2]) und gewichtsanalytisch zu ermitteln, ein Theil desselben zersetzt und der Fällung entzogen wird und Herr Zinoffsky hat auch durch Ausschütteln der mit Ammoniak übersättigten Aconitauszüge mit Chloroform, jedenfalls aus demselben Grunde, einen Verlust constatirt, desgl. Hoffmann, als er nach der Erdmann-Uslar'schen Methode das Aconitin zu isoliren suchte.

Aus demselben Aconitknollenpulver, in welchem Zinoffsky durch Titriren 1,72% Alkaloid nachweisen konnte, erlangte er durch Ausschütteln und dann folgendes Titriren bei 2 Versuchen nur resp. 1,01% und 1,08% Aconitin.

Eine gewichtsanalytische Bestimmung, welche Hoffmann als

---

1) „Beitr. z. ger. Chem." p. 61 ff.

2) Vergl. Frisch und Procter im N. Jahrb. f. Pharm. B. 23 p. 37 u. 140 und Herrm. Hoffmann „Die chem. anal. Ermittl. des Aconitingehaltes" Diss. Rostock 1865. Hoffmann extrahirt mit Weingeist, verdunstet, nimmt den Rückstand in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, filtrirt, trocknet wieder aus, nachdem er Kalkhydrat und Holzkohle zugemischt hat. Den Trockenrückstand pulvert er, behandelt kalt mit abs. Alkohol, verdunstet wieder, nimmt in stark verdünnter Schwefelsäure auf, filtrirt, übersättigt mit Kaliumcarbonat und trocknet wieder. Endlich löst er das Aconitin in einem Gemisch von 1 Th. abs. Aether und 3 Th. abs. Alkohol auf und wägt nach Verdunsten dieser Lösungsmittel.

Modification der Mayer'schen Methode vornahm, gab ihm keine befriedigenden Resultate. Der Quecksilberniederschlag wurde, wie Mayer es vorschreibt, nachdem er in Weingeist gelöst war, mit Schwefelammonium zersetzt, der alkoholischen Aconitinlösung einige Tropfen Eisenoxydulsulfat zugemischt, filtrirt, das Filtrat unter Zusatz von Oxalsäure und später von Kalkhydrat zur Trockne gebracht, das Aconitin mit abs. Alkohol extrahirt und nach Verdunsten desselben gewogen. Ich habe bereits in der Anmerk. zu § 4 gezeigt, warum dies keine guten Resultate geben kann. Bei Extractuntersuchungen liess Hoffmann Fällung mit Bleiacetat und dann Neutralisation mit Kaliumbicarbonat vor der Fällung mit Kaliumquecksilberjodid voraufgehen.

Desgleichen konnte Hoffmann auf Grundlage der Fällbarkeit des Aconitins durch Tannin, wie sich erwarten liess, keine übereinstimmenden Resultate erlangen.

II.

Aconitum ferox.

§ 13. Die sogenannten Bishknollen, welche neuerdings mitunter im Handel vorkommen, enthalten ein Alkaloid, welches zwar in seinen chemischen Reactionen [1]) dem Aconitin sehr ähnlich ist, sich aber in seinen Löslichkeitsverhältnissen und der physiologischen Reaction [2]) wenigstens quantitativ von ihm unterscheidet, so dass an eine Identität beider nicht mehr gedacht werden kann.

§ 14. Ich habe mich davon überzeugt, dass das Bishalkaloid, für welches die Bezeichnungen Nepalin und Pseudoaconitin

---

1) Vergl. meine „Beitr. z. ger. Chem." pag. 57 u. pag. 72. — Flückiger im Arch. f. Pharm. B. 191 p. 196. — Thomas Groves im Pharmaceutical Journ. and Transact. Jg. 1878, 11. October, p. 293.

2) Vergl. Schroff sen. a. a. O. Adelheim „Forens. chem. Unters. über die wichtigeren Aconitumarten." Diss. Dorpat 1869. — Schroff jun. a. a. O. p. 52. — Boehm im Arch. für experm. Patholog. B. 1 p. 385 (1873). — Ewers „Ueber die phys. Wirk. des aus Aconit. ferox dargestellten Aconitins". Diss. Dorpat 1873.

in Vorschlag gebracht worden sind, sich in derselben Weise qualitativ erkennen lässt wie das Aconitin und dass auch die Oben angegebenen Reactionen beim Nepalin eintreten. Als Unterschied zwischen beiden Alkaloiden kann, abgesehen von dem viel schärferen Geschmack und der viel intensiveren Wirkung des Nepalins auch die Leichtlöslichkeit in siedendem Wasser, seine geringere Löslichkeit in Aether und Chloroform, vielleicht auch die von mir gemachte Beobachtung dienen, dass das nach Duquesnel dargestellte Aconitin durch Platinchlorid gefällt wird (käufliches nicht), während das in gleicher Weise dargestellte Nepalin mit Platinchlorid keinen Niederschlag giebt.

§ 15. Auch Nepalin lässt sich durch die Mayer'sche Quecksilberlösung titriren. Die Löslichkeit des entstehenden Doppeljodides ist nicht geringer als diejenige des Aconitinniederschlages, dass aber der Wirkungswerth gegen das Reagens so bedeutend von demjenigen des Aconitins abweichen könne, war mir nicht wahrscheinlich, nachdem ich dargethan hatte, dass beide Alkaloide Goldverbindungen mit ziemlich geringen Differenzen im Goldgehalte liefern. Nach Duquesnel's Formel ist für Aconitin ein Golddoppelsalz mit 22,4 % Gold zu erwarten [1]). Aus dem Nepalin habe ich schon vor mehreren Jahren ein solches mit 22,2 % Gold dargestellt. Um den Wirkungswerth des Nepalins gegen Mayer'sche Lösung kennen zu lernen, habe ich folgende Versuche angestellt, zu denen das Alkaloid aus Bishknollen nach einer ähnlichen Methode, wie sie Duquesnel zur Darstellung des Aconitins empfiehlt, in meinem Laboratorium bereitet wurde.

Das Alkaloid enthielt 5,7 % Feuchtigkeit.

I. 0,1233 Grm. = 0,1163 Grm. trockenes Alkaloid brauchten 3,2 CC Mayer'sche Lösung. Volum der Mischung 25 CC.

II. 0,0964 Grm. = 0,0909 Grm. trockenes Alkaloid = 2,45 CC Mayer'sche Lösung. Vol. der Flüssigkeit 30 CC,

Daraus berechnet sich der Wirkungswerth eines CC Mayer'scher Lösung = 0,0388 Grm. Nepalin. Vers. I würde auf Grundlage pieser Annahme 0,1242 Grm. und Vers. II 0,0951 Grm. ergeben.

---

1) Aus dem gewöhnlichen käuflichen Aconitin habe ich Niederschläge mit 25,1 % — 25,6 %, bei fractionirter Fällung aber allmählig noch viel goldreichere erhalten.

§ 16. Die Untersuchung des Bishknollen [1]) habe ich sowohl nach § 4 wie nach § 5 ausgeführt. Ich fand im Wasserextracte bei 2 Versuchen resp. 1,81 % und 1,82 %, im Alkoholauszuge bei 2 Versuchen resp. 1,15 % und 1,04 %.

Also auch hier ist directe Extraction mit schwefelsäurehaltigem Weingeist nicht zulässig, was bei dem bedeutenden Stärkmehlgehalt der Knollen nicht Wunder nehmen kann. Dagegen konnte auch hier ein befriedigendes Resultat erlangt werden durch die in § 6 erwähnte Extraction mit Alkohol nach zuvoriger Einwirkung von schwefelsäurehaltigem Wasser.

Eine Knolle, welche an den Wasserauszug 1,8 % Alkaloid abgab, enthielt, in letzterwähnter Weise untersucht, 1,47 % (1 tägige Einwirkung des Weingeistes) und 1,8 % (3 tägige Einwirkung des Weingeistes). Man wird demnach sehr gut thun, die Maceration mit Weingeist mehrere Tage andauern zu lassen [2]).

III.

Belladonna, Stramonium und ihre Präparate.

§ 17. Das in diesen Medicamenten Wirkende ist bekanntlich das Atropin, dessen Zusammensetzung man nach den Analysen Liebig's und Planta's zu $C^{17} H^{23} NO^3$ annimmt. Daraus berechnet sich das Aeq. = 289.

§ 18. Die Abscheidung des Atropins zum Zweck qualitativen Nachweises kann genau wie beim Aconitin ausgeführt werden. Dass das Isolirte Atropin sei, erkennt man, abgesehen davon, dass dasselbe durch Jodjodkalium, Kaliumquecksilber- u. Kalium-

---

1) Leider hatte ich nur mehlige, nicht hornartige zur Disposition.

2) Auch hier gelingt es nicht durch Wägung des mit destillirtem Wasser ausgewaschenen Quecksilberdoppeljodides eine genaue Bestimmung des Alkaloides auszuführen. Aehnlich bereitete Auszüge wie die zu den letzterwähnten Titrirungen gebrauchten gaben nur 0,0820 Grm. u. 0,0869 Grm. des Doppeljodides und aus ersterem Niederschlage wurden nur 0,0237 Grm. Quecksilbersulfuret erlangt.

wismuthjodid, Phosphormolybdänsäure u. die meisten übrigen Alkaloidreagentien gefällt wird, durch einen physiologischen Versuch am Katzenauge. Für einen solchen braucht man höchstens einen Tropfen einer Atropinlösung, die 1 : 130000 enthält.

§ 19. Ich habe schon vor Jahren in Gemeinschaft mit Koppe [1]) versucht, das Atropin mittelst der Methode Mayer's quantitativ zu bestimmen, wir sind dabei aber auf einige Schwierigkeiten gestossen, welche ich in § 22 erklären werde. Nach dem Aeq. musste man vermuthen, dass jeder CC der Mayer'schen Solution entweder 0,0289 Grm. oder 0,0145 Grm. Atropin entsprechen müsse; Mayer erklärt letztere Annahme für die richtige. Koppe hat nun gefunden, dass der Zusatz, der noch mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten Mayer'schen Lösung sehr langsam erfolgen müsse, damit der entstehende Niederschlag krystallinisch werde und sich schnell absetze und dass der Wirkungswerth des Mayer'schen Reagens auch dann noch mit der Concentration der Atropinlösung wechselt [2]). Bei Lösungen, welche 1 : 200 Atropin enthielten, entsprach jeder CC des mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten, also $^1/_{40}$ Normalreagens 0,0097 bis 0,00976 Grm. wasserfreien Atropins [3]).

---

1) „Die Atropinvergiftung." Dissert. Dorpat 1866. — Vergl. auch meinen Aufsatz in der Pharm. Zeitschr. f. Russland Jg. 5 p. 92 u. „Beitr. z. gerichtl. Chem." p. 224.

2)

I.	0,0125	Grm.	Atropin	1 : 200	verdünnt	1,15 CC	$^1/_2$ Normallösung
II.	0,0125	„	„	1 : 200	„	1,2 „	„
III.	0,0125	„	„	1 : 360	„	1,4 „	„
IV.	0,006	„	„	1 : 333	„	0,8 „	„
V.	0,006	„	„	1 : 333	„	0,75 „	„
VI.	0,006	„	„	1 : 666	„	0,90 „	„
VII.	0,006	„	„	1 . 666	„	0,93 „	„
VIII.	0,006	„	„	1 : 830	„	0,83 „	„
IX.	0,0105	„	„	1 : 714	„	1,15 „	„

Versuch I—III wurden mit einem Atropin, welches 3,71 % Feuchtigkeit enthielt, Versuch IV—IX mit wasserfreiem ausgeführt.

3) A. Atropin mit 2,97 % Wasser in Lösung 1 : 200.

	Atropin		verbraucht von der mit gl. Vol. Wasser verdünnten Mayer'schen Lösung.
I.	0,0075	Grm.	0,8 CC.
II.	0,0100	„	1,0 „
III.	0,0125	„	1,3 „
IV.	0,0250	„	2,0 „
V.	0,0175	„	2,0 „

In Lösungen 1 : 330 war er gleich 0,00829 Grm. [1]), bei einer Verdünnung 1 : 660 schon geringer als Mayer ihn angiebt. Ungefähr bei einer Verdünnung zwischen 1 : 350 und 1 : 500 liess sich ein richtiges Resultat erwarten.

Es steht nach dem Mitgetheilten nichts im Wege, das Atropin nach der Mayer'schen Methode zu ermitteln, es wird aber, wenn man einigermassen vorausbestimmen kann, wieviel Alkaloid zu erwarten ist, zweckmässig sein, die zu untersuchende Lösung soweit zu verdünnen, dass die zuletzt angegebene Concentration von 1 : 350 annähernd erreicht wird. Ist man a priori im Unklaren über das zu erwartende Alkaloidquantum, so muss man je nach der verbrauchten Menge der Quecksilberlösung und dem Volum der titrirten Lösung die Berechnung nach verschiedenen Ansätzen ausführen. War auf je 2 CC der Atropinlösung gegen 1 CC des $^1/_{40}$ Normalreagens

---

	Atropin	verbraucht von der mit gl. Vol. Wasser verdünnten Mayer'schen Lösung.
VI.	0,0225 Grm.	2,3 CC.
VII.	0,0250 „	2,6 „
	Summa 0,1200 = 0,1164 Grm. wasserfreien Atropins.	Summa 12,0 CC, also 1 CC = 0,0097 Grm. oder 1 CC der Originallösung = 0,0194 Grm.

B. Atropin mit 3,71 % Wasserlösung 1 : 200.

VIII.	0,0075 Grm.	0,85 CC.
IX.	0,0100 „	1,10 „
X.	0,0100 „	1,00 „
XI.	0,0125 „	1,15 „
XII.	0,0125 „	1,20 „
XIII.	0,0150 „	1,615 „
	Summa 0,0675 = 0,063 Grm. wasserfreien Atropins.	Summa . . 6,915, also 1 CC = 0,00976 Grm. oder 1 CC der Originallösung = 0,0195 Grm.

1) Atropin wasserfrei. Lösung 1 : 330

		verbraucht von der mit gl. Vol. Wasser verdünnten Mayer'schen Lösung.
I.	0,0045 Grm.	0,53 CC.
II.	0,0060 „	0,80 „
III.	0,0060 „	0,75 „
IV.	0,0090 „	1,05 „
V.	0,0090 „	1,00 „
VI.	0,0105 „	1,30 „
	Summa 0,0450 Grm.	Summa . . 5,43, also 1 CC = 0,00829 Grm.

verbraucht, so wird für diesen 0,0097 Grm. Atropin berechnet. Hat man auf je 3, 3 CC gegen 1 CC des Reagens nöthig gehabt, so setzt man für diesen 0,0083 Grm. an, wenn auf je 5 CC gegen 1 CC 0,00725 Grm.

§ 20. Wie ich schon oben erwähnt habe, muss das Reagens sehr langsam, tropfenweise in die Atropinlösung gelangen, weil nur dann der Niederschlag sogleich krystallinisch fällt. Erfolgt der Zusatz zu schnell, so bildet sich ein amorphes Praecipitat, welches lange Zeit gebraucht um krystallinisch zu werden. Es ist dies um so schlimmer als man das Ende der Reaction nicht wohl anders als durch das Ausbleiben weiterer Niederschläge feststellen kann. Ein Tüpfelversuch mit der Tendenz, durch Atropinlösung den Ueberschuss zugesetzter Quecksilberlösung in einem herausgenommenen Tropfen der Flüssigkeit zu erkennen, ist unzulässig, weil Atropin in solchen, selbst wenn Mayer'sche Solution in ihr noch weitere Niederschläge bewirkt, Trübungen giebt. Umgekehrt lässt sich auch bei einer durch Tüpfelversuch nach § 3 mit Mayer'scher Lösung ausgeführten Controle kein befriedigendes Resultat erlangen, weil bei wenig Flüssigkeit auch dann noch durch genanntes Reagens eine Trübung erfolgt, wenn bereits die durch Rechnung bestimmte Menge der Mayer'schen Lösung zugesetzt wurde. Wollte man einigermassen genügende Resultate haben, so müsste man mehrere CC Flüssigkeit abfiltriren und diese mit höchstens 1 Tropfen des Reagens mengen. Da Atropin in Lösungen 1 : 4000 durch Quecksilberjodid noch getrübt wird, kaum aber in solchen, welche 1 : 5000 enthalten, so kann man hier wie beim Aconitin für jeden CC der schliesslich vorhandenen Mischung 0,00005 Grm. hinzurechnen.

Ich habe nun versucht, da die Ausführung dieses Experimentes viel Zeit in Anspruch nimmt und man trotzdem nicht immer den krystallinischen Niederschlag erlangt (namentlich nicht sehr häufig in Auszügen der Belladonna oder ihrer Präparate), in der Art zum Ziele zu kommen, dass ich gleich von Anfang an grössere Mengen des Reagens in die Atropinlösung treten liess, so dass der grössere Theil des Alkaloides auf einmal in das Doppeljodid umgewandelt wurde. Der Niederschlag fällt dann amorph und man erlangt innerhalb einiger Stunden eine völlige Klärung, so dass man weitere Zusätze von M. Lösung machen darf, bis der letzte keine Trübung bewirkt. Es wurde hiebei beobachtet, dass die Klärung um so schneller erfolgte, je näher der Versuch seinem Ende kam, so dass man zuletzt alle 5—10 Minuten neue Mengen des Reagens

zutreten lassen konnte. Auf die beschriebene Weise bin ich zu ziemlich brauchbaren Resultaten gekommen, habe aber gefunden, dass es eines Ueberschusses von Mayer'scher Lösung bedarf, um die Fällung zu beenden.

Ich fand mit

A. Lösungen 1 : 500

I, 10 CC	entsprachen	3,3 CC	demnach 1 CC = 0,0062 Grm.
II, 10 CC	„	3,3 CC	
III, 15 CC	„	5,2 CC	
IV, 15 CC	„	5,1 CC	
V, 15 CC	„	5,1 CC	

B. Lösungen 1 : 400

VI, 15 CC	entsprachen	5,75 CC	demnach 1 CC = 0,00632 Grm.
VII, 15 CC	„	5,85 CC	
VIII, 20 CC	„	8,30 CC	
IX, 15 CC	„	5,80 CC	

C. Lösungen 1 : 350

X, 15 CC	entsprachen	6,9 CC	demnach 1 CC = 0,00623 Grm.
XI, 15 CC	„	6,85 CC	
XII, 15 CC	„	6,9 CC	

Man wird demnach wohl gut thun, bei Anwendung dieser letzterwähnten Modification des Mayer'schen Verfahrens mit Lösungen 1 : 350—1 : 500 zu operiren und dann für jeden CC des mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten Reagens 0,00625 Grm. Atropin, für jeden CC des schliesslich vorhandenen Flüssigkeitsgemisches noch 0,00005 Grm. des Alkaloides in Rechnung zu bringen.

Ein Zusatz von Chlorkalium, der beim Titriren einiger Alkaloide von wesentlichem Nutzen ist, bewirkte hier keine Verbesserung, ich verbrauchte bei einer Lösung 1:175 auf Mischungen von

I,	5 CC	mit 5 CC	kaltgesättigter Chlorkaliumsolution	4,4 CC ½ M. L.
II,	5 CC	„ 5 CC	„ „	4,45 CC „ „ „
III,	10 CC	„ 10 CC	„ „	8,55 CC „ „ „
IV,	15 CC	„ 5 CC	„ und 10 CC Wasser	12,95 CC „ „ „

in I hatte 1 CC der ½ M. L. 0,0065 Grm.
„ II „ 0,00644 „
„ III „ 0,00669 „
„ IV „ 0,00661 „

im Mittel 0,00656 Grm. gefällt.

Das Ende der Reaction war auch hier um nichts besser zu erkennen, als bei den früheren Versuchen und namentlich trat die Klärung hier nicht schneller als in reinen Atropinlösungen ein.

§ 21. Nach den eben angegebenen Gesichtspunkten hat man zu verfahren, wenn Atropin in dem nach manchen Pharmacopöen officinellen Collyrium Atropini sulfurici ermittelt werden soll. Die „Русская военн. Фармакопея“ lässt dasselbe $^1/_{300}$ Atropinsulfat enthalten. Man würde demnach vor dem Titriren noch $^1/_3$ Volum Wasser zumischen können.

§ 22. Der folgende Weg der Untersuchung ist zwar etwas weitläufiger, liefert aber gleichfalls ziemlich befriedigende Resultate. Man fällt das Atropin vollständig und auf einmal mit einem Ueberschuss unverdünnter Mayer'scher Solution aus und gestattet dem (unter diesen Umständen harzigen) Niederschlage sich abzusetzen, was nach 24 Stunden geschehen sein wird. Dann wird durch ein kleines Filter filtrirt, mit destillirtem Wasser die im Becherglase zurückbleibende Masse und das Filter mehrmals ausgewaschen und endlich der auf dem Filter befindliche Theil des Niederschlages in Alkohol von 90—95 % Tr. gelöst, den man in das Becherglas zurücklaufen lässt. Nachdem das Filter genügend mit Alkohol ausgewaschen ist, hat man die weingeistige Lösung des Atropinquecksilberjodides $(C^{17}H^{24}NO^3J)^2 + HgJ^2$, die man im Becherglase bei 100° verdunstet und deren Rückstand 44,9 % Atropin enthält.

Ich gewann mit Lösungen 1 : 400 folgende Resultate.

I. 15 CC = 0,0375 Grm. Atropin ergaben 0,0846 Grm. Atropinquecksilberjodid = 0,0379 Grm. Atropin

II. 20 CC = 0,050 Grm. Atropin ergaben 0,1239 Grm. Atropinquecksilberjodid = 0,0556 Grm. Atropin

III. 15 CC = 0,0375 Grm. Atropin ergaben 0,0861 Grm. Atropinquecksilberjodid = 0,0386 Grm. Atropin.

Mit Lösungen 1 : 350

IV. 15 CC = 0,0420 Grm. ergaben 0,0935 Grm. = 0,0409 Grm.

V. 15 CC = 0,0420 „ „ 0,0945 „ = 0,0424 „

VI. 15 CC = 0,0420 „ „ 0,0961 „ = 0,0431 „

VII. 15 CC einer Lösung 1 : 175 gemengt mit 10 CC Wasser und 5 CC gesättigter Chlorkaliumsolution = 0,0840 Grm. Atropin lieferte 0,1949 Grm. Niederschlag = 0,0875 Grm.

Diese Experimente gestatten nun auch eine Erklärung für die beim Titriren je nach der Concentration der Flüssigkeit beobachteten Differenzen im Wirkungswerthe des Mayer'schen Reagens. Es

handelt sich offenbar um die Verbindung $(C^{17}H^{24}NO^3J)^2 + HgJ^2$, die merkwürdiger Weise auch Mayer an einer anderen Stelle seiner Arbeit erwähnt, ohne auf den Widerspruch, in welchem sie zu seinen sonstigen Angaben steht, einzugehen. Diese ist aber in Wasser ziemlich leicht löslich und wird nur dadurch schwerlöslich, dass man zum Wasser ein gewisses Quantum überschüssigen Kaliumquecksilberjodides zusetzt. Bei den verschiedenen Concentrationen der Atropinlösung ist das erforderliche Quantum Reagens verschieden; je verdünnter die Lösung um so mehr Ueberschuss des Kaliumquecksilberjodides ist anzuwenden, darum beim Titriren der Wirkungswerth der M. L. um so kleiner, je verdünnter die Atropinlösung war.

Ein Versuch die alkoholische Lösung des Atropindoppeljodides nach Zumischen von Wasser und etwas Salzsäure durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen und den schnell abgeschiedenen Niederschlag, von welchem 100 Th. 249 Th. Atropin entsprechen mussten, zu wägen, gab wegen mitgefällter fremder Stoffe anfangs ungenügendes Resultat.

I. durch 0,06 Grm. Atropin (1 : 500 gelöst) und 10,3 CC Mayerscher Solution erhalten 0,0410 Grm. Hg S.
II. durch 0,034 Grm. Atropin (1 : 500 gelöst) und 5 CC Mayerscher Solution 0,0203 Grm. Hg S.
III. durch 0,026 Grm. Atropin (1 : 500 gelöst) und 7,4 CC Mayerscher Solution 0,0137 Grm. Hg S.
IV. durch 0,0375 Grm. Atropin (1 : 500 gelöst) und 5,5 CC Mayerscher Solution 0,0208 Grm. Hg S.
V. durch 0,0375 Grm. Atropin (1 : 500 gelöst) und 3 CC Mayerscher Solution 0,0156 Grm. Hg S.

Erst als eine weitere Reinigung des Niederschlages mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff vorgenommen war, kam das Gewicht desselben dem erwarteten nahe. 0,042 Grm. Atropin ergaben so 0,0932 Grm. Doppeljodid und 0,0188 Grm. Quecksilbersulfuret (anstatt 0,0169 Grm.).

§ 23. Will man Folia Belladonnae analysiren, so müsste man wässrige Auszüge in ähnlicher Weise wie beim Aconit (§ 4) anfertigen, wird aber gut thun, diese Auszüge vor dem Titriren auf $^1/_3$ ihres ursprünglichen Volums zu concentriren. Das Eindampfen muss aber recht schnell und bei niederer Temperatur ausgeführt werden. Ich habe schon früher gemeinschaftlich mit Koppe nachgewiesen, dass geringe Mengen Atropin mit Wasser- und

Alkoholdämpfen sich verflüchtigen [1]). Ich liess in dieser Weise von Herrn Stud. Kruse einige Controllversuche ausführen, welche folgende Ergebnisse lieferten.

I. 45 CC des wässrigen nicht concentrirten Auszuges (1 : 10) verbrauchten 5,5 CC $^1/_2$ M. L.

45 CC des wässrigen nicht concentrirten Auszuges (1 : 10) verbrauchten 5,2 CC M. L.

Das Ende des Versuches war schwer genau festzustellen, weil der Niederschlag sich nur äusserst langsam absetzte.

II. 15 CC des auf $^1/_3$ verdunsteten wässrigen Auszuges verbrauchten 5,1 CC $^1/_2$ M. L.

15 CC des auf $^1/_3$ verdunsteten wässrigen Auszuges verbrauchten 5,1 CC $^1/_2$ M. L. Demnach 0,7 % und der Schluss des Experimentes konnte hier leicht bestimmt werden.

Auch mit schwefelsäurehaltigem Weingeist kann man die Extraction besorgen, hat aber auch dann, wenigstens bei getrocknetem Kraute, die beim Aconitin urgirten Vorsichtsmassregeln zu beobachten. Das Beste ist es bei diesem, das in § 6 beschriebene combinirte Extractionsverfahren mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Alkohol anzuwenden. Wir erhielten aus 12 Grm. desselben Belladonnakrautes wie oben nach der Digestion mit 30 CC schwefelsäurehaltigen Wassers und der Maceration mit 90 CC Alkohol 104 CC Filtrat. Nach dem Verdunsten und dem Wiederlösen seines Rückstandes verbrauchte die eine Hälfte der filtrirten Flüssigkeit 5,1 CC, die andere 4,9 CC der $^1/_2$ M. L. Das Volum der Mischungen war dann resp. 23 und 27 CC (0,66 % und 0,63 %). Die Klärung dieser Auszüge nach Zusatz von Mayer'scher Lösung erfolgt schneller als die der reinen wässrigen Atropinlösungen. Frische Theile der Belladonnapflanze kann man direct mit schwefelsäurehaltigem Weingeist ausziehen.

§ 24. Die frische Radix Belladonnae wird man mit schwefelsäurehaltigem Weingeist, die getrocknete stets am Besten in der in § 6 erwähnten Weise und als feines Pulver extrahiren, weil mit Wasser allein ein zu starkes Aufquellen vorkommt, welches eine Filtration fast unmöglich macht.

Herr Kruse hat folgende Versuche gemacht.

I. 12,5 Grm. Belladonnawurzelpulver wurden mit 30 CC

1) Vergl. Beitr. z. gerichtl. Chemie p. 221 und Koppe „Die Atropinvergiftung."

schwefelsäurehaltigen Wassers durchfeuchtet und 24 Stunden digerirt, dann nach Zusatz von 95 CC Alkohol ebensolange macerirt. Das Filtrat betrug 81 CC. Dasselbe wurde in 2 Hälften getheilt, jede verdunstet, wieder in Wasser gelöst und die Solution ohne filtrirt zu werden titrirt. Es wurden verbraucht resp. 2,65 CC und 2,60 CC der $^1/_2$ M. L. = 0,4 %.

II. 12,5 Grm. des Pulvers wurden mit 125 CC schwefelsäurehaltigen Wassers digerirt, dann mit ebensoviel Alkohol behandelt und filtrirt. Volum des Filtrats 185 CC. Nach dem Abdunsten wieder in Wasser gelöst und filtrirt, wurde in 2 gleichgrosse Portionen getheilt und jede titrirt, resp. 2,55 und 2,35 CC $^1/_2$ M. L. verbraucht. Bei diesem zweiten Versuche ist etwas zu viel Reagens zugesetzt, es wollte sich die Flüssigkeit nicht gut klären, während bei dem ersten die Klärung sehr befriedigend erfolgte. Ich empfehle desshalb für die Zukunft das dort erwähnte Extractionsverfahren.

§ 25. Man kann die Untersuchung des Krautes, der Wurzeln und anderer Theile des Belladonna auch gewichtsanalytisch vornehmen, indem man Auszüge derselben mit Chloroform ausschüttelt. Man extrahirt ca. 50 Grm. der frischen oder ca. 20 Grm. der getrockneten Substanz zweimal mit dem zehnfachen Quantum Wasser unter Zusatz von 3—4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, verdunstet nach dem Abpressen die Auszüge zur Dicke eines Syrups, mengt den Rückstand mit dem 3fachen Vol. Alkohol, filtrirt nach 24stündigem Stehen und verdunstet vom Filtrate wiederum den Alkohol. Der hier bleibende Rückstand (ca. 30—60 CC) wird mit Petroleumaether zur Beseitigung verunreinigender Stoffe ausgeschüttelt, dann ammoniakalisch gemacht und das Alkaloid durch 2—3malige Ausschüttelung mit je 15 CC extrahirt. Die mit Wasser ausgewaschenen Chloroformauszüge werden in einer Kochflasche erhitzt bis der grössere Theil des Chloroforms abdestillirt ist, endlich wird das Austrocknen der Atropinlösung auf einer tarirten Glasschale ausgeführt. Die Temperatur darf dabei nicht über 40° — 50° steigen, weil sonst Atropin durch Verflüchtigung mit den Chloroformdämpfen verloren geht. Herr Günther [1]), welcher in meinem Laboratorium die verschiedenen Theile hier gewachsener Atropa Belladonna nach diesem Verfahren untersucht hat, erhielt aus ihnen

1) Pharmac. Zeitschr. für Russland. Jg. 8 p. 89 (1869).

das Alkaloid farblos, krystallisirt und so rein, dass zwischen den Wägungen und darauf folgenden Titrirungen nur sehr geringe Differenzen vorkamen [1]). Auch bei einigen complicirter zusammengesetzten galenischen Präparaten empfehle ich das Ausschüttelverfahren z. B. beim Syrup. Belladonnae und Stramonii der belgischen und der Farmacopea española.

§ 26. Bei Untersuchung der Folia und Semina Stramonii kann man sich gleichfalls der in § 4 und 6 besprochenen Methoden bedienen. Jedoch ist auch hier besser mit Wasser und Alkohol als mit Wasser allein den Auszug anzufertigen. In einem wässrigen Auszuge des Krautes fand Herr Stud. pharm. Stahl 0,408 % Alkaloid, doch gelang es nicht das Ende des Versuches scharf festzustellen. Im wässrig-alkoholischen Auszuge derselben getrockneten Waare fand er 0,6127 %. Auch bei Semen Stramonii thut man besser das letzterwähnte Extractionsverfahren anzuwenden und zwar nachdem man die gepulverten Samen mit Petroleumaether entfettet hat. Herr Kruse fand im Wasserauszuge nicht entfetteter Samen 0,2772 %, im Wasser-Alkoholextract des zuvor entfetteten Samen 0,388 %.

Die im § 25 vorgeführte gewichtsanalytische Methode giebt hier minder genaue Resultate, wie bei der Belladonna, weil (namentlich aus den Blättern) ein harzig amorpher Körper durch Chloroform mitgewonnen wird, welcher das Gewicht des Alkaloides zu hoch

---

1) Belladonna

Bezeichnung des analysirten Pflanzentheiles.	Wieviel zur Alkaloidbestimmung verbraucht wurde.	Gefundene absolute Menge des Alkaloides in Grammen		Gefundene Menge des Alkaloides in Procenten der wasserfreien Substanz ausgedrückt. Bestimmt		Das Object enthielt Feuchtigkeit in Procenten
		a) durch Wägung.	b) durch Titriren.	a) durch Wägung.	b) durch Titriren.	
Blätter	50 Grm.	0,1016	0,10036	0,838	0,828	75,7
Stengel	50 „	0,0211	—	0,146	—	71,1
reife Früchte	50 „	0,1064	0,10229	0,821	0,805	74,6
Samen	40 „	0,1338	—	0,407	—	13,2
unr. Früchte .	50 „	0,0985	0,0965	0,955	0,955	79,76
Wurzel	64 „	0,0396	—	0,210	—	70,6

Das Material zu diesen Versuchen war dem hiesigen botanischen Garten zu Anfang September 1868 entnommen, desgl. dasjenige zu den gleich folgenden Analysen der Datura Stramonium.

erscheinen lässt. Bei einer solchen Untersuchung müsste man wenigstens immer, wenn das Alkaloid nicht farblos und krystallinisch erhalten worden, nachdem man gewogen, noch durch den Titrirversuch constatiren, dass das Alkaloid rein war. Das Ausschütteln an und für sich kann namentlich für sehr alkaloidarme Objecte sogar nothwendig werden. Auch mit Theilen der Stechapfelpflanze hat Herr Günther einige Versuche unternommen, aus welchen Obiges hervorgeht [1]).

§ 27. Zur Werthbestimmung der Tinctura alkohol. und aeth., des Succus und der Essentia Belladonnae und Stramonii, desgl. des Linimentum Bellad. der engl. Pharm. verfährt man wie bei der Aconittinctur (§ 8). Ich verbrauchte auf 40 CC Tinct. Belladonna der russischen Pharmacopoe (von derjenigen der englischen muss man mindestens 80 — 100 CC. nehmen) 5,05 CC $^1/_2$ M. L. = 0,08 %. Nach § 22 fand ich in demselben Praeparate 0,0867 %. In der Tinctura seminum Stramonii fand Herr Stahl 0,0660 %, Mayer hatte 0,0638 % gefunden. Auch die Infusa und Fomenta der belgischen Pharmacopöe sind vor dem Titriren auf ein geringes Volum einzudampfen.

§ 28. Extractum Belladonnae und Extractum B. c. Dextrino werden gleichfalls wie die entsprechenden Aconitpraeparate (§ 9 und 10) untersucht, desgl. Extractum Stramonii und das Collyrium Belladonnae der Русск. военн. Фармакопея. Von Letzterem wird man circa 25 Grm. dem Titrirversuche unterwerfen, nachdem man zuvor mit 3—4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert hat. Ich fand im Extracte der russischen Pharma-

1) Stramonium.

Bezeichnung des analysirten Pflanzentheiles.	Wieviel zur Alkaloidbestimmung verbraucht wurde.	Gefundene absolute Menge des Alkaloides in Grammen		Gefundene Menge des Alkaloides in Procenten der wasserfreien Substanz ausgedrückt. Bestimmt		Das Object enthielt Feuchtigkeit in Procenten
		a) durch Wägung.	b) durch Titriren.	a) durch Wägung.	b) durch Titriren.	
Samen	50 Grm.	0,1276	0,11194	0,365	0,318	29,8
Stengel	50 „	0,0092	—	0,063	—	70,8
Blätter	50 „	0,0384	0,02183	0,307	0,169	74,9
Wurzel	34 „	0,0081	—	0,065	—	63,7

Mayer fand im frischen Kraute 0,0772 %, im trockenen 0,527 % Daturin.

Extr. Belladonna - soften with water. Exhaust with alcohol (strong) add 4/10 slaked lime after 12 hours filter, neutralize with H_2SO_4

copöe, von dem ich zu einem Versuche 3 Grm. gebrauchte, 1,04 % und ein Extractum cum Dextrino, von welchem ich 8 Grm. verarbeitete, 0,94 %. Nach § 22 fand ich im gewöhnlichen Extracte 0,8 %. Im Extractum Stramonii fand Herr Stahl 1,621 % und im Extractum Stramonii cum Dextrino 0,919 %. Mayer hatte im Extractum Stramonii der United States Pharm. 1,886 % Daturin nachgewiesen. Das Glycerin cum Extr. Belladonnae des französischen Codex verdünnt man vor dem Titriren mit säurehaltigem Wasser. Dann schadet, wie Herr Johannson festgestellt hat, das Glycerin nicht.

§ 29. Aus dem Unguentum Belladonnae und Atropiae Pharm. anglicae muss man zuvor das Fett durch Extraction mit Petroleumaether entfernen und dann den Extractrückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpfen. Man nimmt dazu ca. 50 Grm. der Belladonna- und 5 Grm. der Atropin-Salbe. Petroleumäther löst kein Atropin auf. Ich fand in Unguentum Belladonnae der russischen Pharmacopoe 0,139 % Alkaloid. In analoger Weise wären die Suppositoria Belladonnae der United States Pharm. zu prüfen, von denen man aber ca. 100 Grm. verarbeiten müsste.

§ 30. Zum Zweck der Untersuchung des Emplastrum Belladonnae kann man, wenn es mit dem Pulver bereitet wurde, einmal feststellen, dass dasselbe die vorgeschriebene Menge des Belladonnapulvers enthält, dann aber auch, dass es Atropin enthält. Ersteres führt man bei den Praeparaten der russischen und deutschen Pharmacopoe aus, indem man eine gewogene Menge (ca. 5 Grm.) des Pflasters mit Schwefelkohlenstoff übergiesst und nach mehrtägigem Stehen die Extraction des Fettes und Terpentins durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff auf tarirtem Filter vollendet. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Rückstand muss beim Pflaster der russischen Pharmacopoe 30 % — 31 % vom Gewichte des Pflasters betragen [1]). Die Alkaloidmenge eines Belladonnapflasters ermittelt

1) Da das Harz und der Terpentin solcher Pflastermasse in Schwefelkohlenstoff von gewöhnlicher Temperatur bis auf Verunreinigungen löslich sind, das Fett vollständig, das zugesetzte Wachs aber bis auf 6,7 % seines Gewichtes. Herr Stud. Kruse erhielt aus 5,97 Grm. einer aus 50 Th. Colophonium, 25 Thl. Baumöl und 20 Thl. gelbem Wachs bestehenden Pflastermasse 1,114 Grm. in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Substanz; bei einem zweiten Versuche gaben ihm 7,206 Grm. derselben Pflastermasse 1,326 Grm. Unlösliches, woraus sich resp. 81,35 % und 81,7 % in Schwefelkohlenstoff löslicher Substanz berechnen.

man, nachdem man ca. 30 — 40 Grm. desselben zunächst soweit möglich mit Petroleumaether erschöpft hat. Der dabei bleibende Rest wird bei einer Temperatur von nicht über 40° mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt [1]) und die nach völligem Abkühlen filtrirte Lösung, nachdem sie eventuell im Wasserbade eingeengt worden, titrirt. Das Volum der zu titrirenden Flüssigkeit möge gegen 5 CC betragen. Das Emplastrum Belladonnae der United States Pharm. untersucht man wie das Aconitpflaster (§ 11), das der englischen indem man dasselbe, fein geschabt, mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auszieht und nach dem Filtriren mit M. L. prüft. Aus dem Empl. Bellad. und Stramonii der belgischen Pharmacopöe entfernt man erst durch Petroleumaether soweit möglich das Fett und extrahirt dann mit saurem Wasser um zu titriren. Ebenso verfährt man mit dem Cerat des französischen Codex.

§ 31. Sollte wirklich einmal der Gehalt der Pilulae odontalgicae Pharm. Germ. etc. an Atropin zu ermitteln sein, so wird dazu wohl ein halbqualitativer Versuch genügen. Jede einzelne Pille dürfte annähernd $^1/_{20}$ — $^1/_{10}$ Milligr. Atropin enthalten. Nimmt man auch hier aus einer derselben mittelst Petroleumaether, Fett und aeth. Oele fort und erschöpft den darin unlöslichen Rückstand mit 10 CC schwefelsäurehaltigen Wassers, so müssten 1—2 Tropfen dieses Auszuges hinreichen, um bei einer Katze in $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde Pupillenerweiterung hervorzurufen. Eine exacte Analyse kann vorläufig kaum geliefert werden, wohl aber liessen sich nachdem der eben beschriebene Versuch die Gegenwart des Atropins dargethan, eine summarische Bestimmung der Alkaloide ausführen, die in Benzin oder Aether löslich (Atropin, Kodein, Narkotin) und die in diesem unlöslich sind (Morphin). Man bedarf aber zu derselben mindestens 20—25 Grm. der Pillen. Auch hier würde zuerst mit Petroleumaether zu entfetten sein und es wäre dann das Alkaloid aus dem darin unlöslichen Rückstande durch schwefelsäurehaltiges Wasser zu extrahiren. Es wird zweckmässig sein, das Atropin nach § 25 auszuschütteln. Statt des oben empfohlenen

---

1) Auch der Petroleumaether bringt die grössere Menge der Pflastermasse in Lösung. Nur von dem in ihr vorhandenen gelben Wachs lässt er bei gewöhnlicher Temperatur gegen 42 % ungelöst. Diese aber sind bei der späteren Behandlung mit säurehaltigem Wasser ohne schädlichen Einfluss.

Chloroforms dürfte sich hiezu Amylalkohol empfehlen, welches ausser Atropin auch Narkotin, Codein und Morphin entzieht. Der Rückstand dieser Ausschüttelungen kann gewogen, in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Ammoniak bis zur vollendeten Fällung versetzt, der Niederschlag, welcher im Wesentlichen Narkotin und Morphin enthält, nach dem Trocknen wieder gewogen werden. Endlich behandelt man mit absolutem Aether, welcher Narkotin fortnimmt und titrirt Morphin und Narkotin einzeln nach § 103 (vergl. auch § 109).

IV.

Hyoscyamus und seine Praeparate.

§ 32. Die Bestimmung des Hyoscyamins kann in ähnlicher Weise wie die des Atropins (auch durch Ausschütteln) ausgeführt werden und es zeigen sich bei derselben ähnliche Fehlerquellen, wie bei der letzterwähnten (Verflüchtigung von Alkaloid mit den Wasser- und Alkoholdämpfen etc.).

§ 33. Der qualitative Versuch Hyoscyamin nachzuweisen, gelingt in derselben Weise wie beim Aconitin (§ 2) und Atropin (§ 18): Zur Unterscheidung von letzterem Alkaloide, mit welchem Hyoscyamin bekanntlich die mydriatische Wirkung und die meisten Reactionen theilt, kann die meist terpentinartige Beschaffenheit des letzteren und der Umstand dienen, dass es durch geringe Mengen von Platinchlorid gefällt, durch grössere wieder gelöst wird, während Atropin auch in concentrirteren Lösungen mit Platinchlorid keine Niederschläge erzeugt.

§ 34. Beim Titriren nach der Methode Mayer's hat man ähnliche Vorsichtsmassregeln zu beobachten, wie in den §§ 19 und 20 besprochen worden sind. Namentlich ist es auch hier erforderlich, eine Lösung, nicht concentrirter als 1 : 200, mit der durch ein gleiches Volum Wasser verdünnten Mayer'schen Solution zu versetzen, von dieser aber stets erst dann wieder einen neuen Zusatz

zu machen, nachdem völlige Klärung eingetreten ist [1]). Der Wirkungswerth des Hyoscyamins gegen Kaliumquecksilberjodid ist etwas höher als der des Atropins; es muss auf Grundlage der Elementaranalysen Höhn's [2]) für 1 CC der auf ein halb verdünnten Mayerschen Solution gleich 0,00698 Grm. Hyoscyamin berechnet werden.

§ 35. Gewichtsanalytisch nach § 22 kann die Ermittelung des Hyoscyamins nicht gut ausgeführt werden, wohl aber nach § 25. Die Quecksilberdoppelverbindung des Hyoscyamins ist noch leichter löslich als die des Atropins.

§ 36. Wenn man Bilsenkraut oder Bilsensamen, gleichgültig ob von Hyosc. albus oder niger, untersuchen will, so werden diese möglichst fein verkleinert mit Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salz- oder Schwefelsäure extrahirt und kann dabei nach § 5 verfahren werden. Man muss aber berücksichtigen, dass der Alkaloidgehalt dieser Droguen ein ziemlich geringer ist [3]) und

---

1) Vergl. Thorey in der Pharm. Zeitschr. f. Russland 1869 B. 8 p. 265 und 333 und „Ueber d. Vertheil. des Stickstoffs im schwarzen und weissen Bilsenkraute." Diss. Dorpat 1869.

2) Annal. d. Chem. und Pharm. 157 p. 98.

3) Herr Thorey fand

	Blüthenlose Pflanzen				Blühende Pflanzen				Fructificirende Pflanzen			
	Hyosc. 1868	albus. 1869	Hyosc. 1868	niger. 1869	Hyosc. 1868	albus. 1869	Hyosc. 1868	niger. 1869	Hyosc. 1868	albus. 1869	Hyosc. 1868	niger. 1869
Samen . .	—	—	—	—	—	—	—	—	0,162	0,172	0,075	0,118
Blätter . .	0,588	0,469	0,154	0,192	0,359	0,329	0,147	0,206	0,211	0,153	0,065	0,110
Stengel . .	0,012	—	0,070	0,017	0,036	0,048	0,032	0,030	0,027	0,029	0,009	0,010
Wurzeln .	0,128	0,176	0,027	0,080	0,146	0,262	0,127	0,138	0,106	0,086	0,028	0,056

Wildwachsende Exemplare, die von verschiedenen Standorten untersucht, wurden, waren etwas reicher an Hyoscyamin, so hatte z. B.
das wildgewachsene Bilsenkraut aus Pleskau im Mai 1868 — 0,208 %, Ende Juni 0,224 %,
„ „ „ „ Mütta bei Dorpat im Mai 1868 — 0,188 % Ende Juni 0,158 %,
„ „ „ „ dem Garten d. Ressource b. Dorpat im Mai 1868 — 0,216 %, Ende Juni 0,17 %, während
„ cultivirte Bilsenkraut des bot. Gartens in Dorpat zu derselben Zeit nur resp. 0,154 % und 0,147 % Hyoscyamin in seinen Blättern beherbergte.
Im getrockneten Kraute einer hiesigen Apotheke fand Herr Stud. pharm.

darf desshalb nicht zu wenig Material in Arbeit nehmen. Vom Kraute wird man 50 Grm., von den Bilsensamen 20—25 Grm. zu einem Versuche nöthig haben. Am Besten geschieht, besonders wenn getrocknetes Kraut zu untersuchen ist, die Extraction mit Wasser und Alkohol (§ 6), beim Bilsensamen, nachdem derselbe mit Petroleumaether entfettet wurde [1]). Mit schwefelsäurehaltigem Wasser allein die Kraut- oder die Samenauszüge zu machen, ist nicht rathsam, weil sich in diesen der Quecksilberniederschlag sehr langsam oder garnicht absetzt. Auch möge man, wenn nach § 5 oder 6 extrahirt wurde, die zuletzt erhaltene Wasserlösung wiederum auf ca. 10 bis 15 CC verdunsten, bevor man mit dem Titriren beginnt.

§ 37. Für Untersuchung der Tinctura alkohol. und aetherea, der Essentia Hyoscyami, des Infusum u. Fomentum H. Pharm. belgicae, des Extractum Hyoscyami, des Extractum H. cum Dextrino, des Unguentum Hyoscyami und Emplastrum Hyoscyami gelten die in den §§ 27—30 aufgestellten Gesichtspunkte, für Syrupus Hyoscyami diejenigen des § 25, nur muss

---

Kruse nach § 36 (27 Grm. verarbeitet) — 0,34 %, im Sem. Hyoscyami derselben 0,26 %.

Wildwachsende Exemplare, welche ich am 5. Juni 1874 in Dorpat sammelte und bei denen eben die ersten Blüthen sichtbar wurden, hatten in
den Blättern (85,2 % Feuchtigkeit) 0,058 % Hyoscyamin (0,392 % d. Trockensbst.)
„ Stengeln (88,75 % „ 0,0316 % „ (0,281 % „ „
„ Wurzeln (82,0 % „ 0,0715 % „ (0,398 % „ „

Exemplare vom 19. Juni mit fast ausgewachsenen Früchten hatten in
den Blättern (90,53 % Feuchtigkeit) 0,015 % Hyoscyamin (0,158 % d. Trockensbst.)
„ Stengeln (88,61 % „ nicht genau zu bestimmen,
„ Wurzeln (86,98 % „ 0,02 % Hyoscyamin (0,153 % d. Trockensbst.)

1) In dem Samen des Bilsenkrautes bestimmte Herr Thorey den Gehalt an fettem Oel und fand in

Sem. hyosc. nigri	aus Pleskau,	frisch gesammelt	und	bestimmt	1867 = 25,86 %.
do.	do.	„	„	„	1868 = 27,23 %.
do.	Mütta b. Dorpat	„	„	„	1867 = 25,20 %.
do.	do.	„	„	„	1868 = 25,85 %.
do.	Botan. Garten	„	„	„	1868 = 26,25 %.
do.	Plahnen (Kurland)	„	„	„	1868 = 25,31 %.
do.	Blankenb. a. Harz	„	„	„	1868 = 26,20 %.
do.	hiesiger Apotheke, bereits einige Jahre alt und dann bestimmt				= 23,71 %.
Sem. hyosc. albi	aus dem hiesigen botanischen Garten, frisch gesammelt und bestimmt 1868				= 28,10 %.

auch hier mindestens 2—3 mal so viel Material zu einer Analyse verwandt werden. Herr Kruse fand in der Tinctura Hyoscyami (61 Grm. verbraucht) 0,042 %, im Extracte der russischen Pharmacopöe 0,28 %.

§ 38. Beim Oleum Hyoscyami desgl. dem Ol. Stramonii coctum wird ein exact quantitativer Versuch vorläufig sich nicht ausführen lassen, weil die Fehlerquellen zu bedeutend sind. Man wird sich damit begnügen müssen, darzuthun, dass das Oel in der That etwas Hyoscyamin resp. Atropin enthält. Letzteres gelingt, wenn man cc. 20 Grm. des Oeles mit 40—50 CC Wasser und 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure längere Zeit schüttelt, die wässrige Flüssigkeit wieder abhebt, ammoniakalisch macht, mit Chloroform ausschüttelt und den Verdunstungsrückstand der mit Wasser gewaschenen Chloroformausschüttelung in das Auge einer Katze bringt. Versuche, welche Herr Stud. Pharm. Otten ausgeführt hat, beweisen, dass man so in der That in gutem Bilsenoele das Alkaloid auffinden kann.

§ 39. Auch bei Beurtheilung der noch hie und da gebräuchlichen Emulsio amygdalarum composita wird ein analoges Verfahren zweckmässig sein. Man kann hier direct mit einigen Tropfen Essigsäure ansäuern, eine Zeitlang im Wasserbade stehen lassen, filtriren, das Filtrat, nachdem es ammoniakalisch gemacht ist, wie in § 38 behandeln. Ist die Emulsion richtig gemacht, so müsste 1 Grm. derselben genügen, um das Hyoscyamin in derjenigen Menge zu liefern, dass man damit bei einer Katze Mydriase bewirken könnte. Es genügt sogar 0,5 Grm. mit Essigsäure schwach anzusäuern, zu filtriren und 3—4 Tropfen des Filtrates auf die Conjunctiva des Versuchsthieres zu bringen. Auch hier ist der Beweis experimentell von uns geführt worden.

§ 40. Bei Prüfung der Species narcoticae wird man zu berücksichtigen haben, dass diese aus 4 Th. Schierling, 2 Th. Bilsen- und 1 Th. Belladonnakraut bestehen. Wenn man in der Art wie bei Herba Hyoscyami untersucht, so wird durch Kaliumquecksilberjodid das Atropin und Hyoscyamin und die geringe Menge Coniin, die eventuell vorhanden ist, ermittelt werden [1]). Letztere ist

1) Das getrocknete Schierlingskraut der Apotheke enthält, wie ich schon in meinen Beiträgen zur gerichtl. Chemie hervorhob, mitunter keine oder doch nur Spuren einer Substanz, welche Kaliumquecksilberjodid fällt. Ich muss diese Behauptung aufrecht erhalten, gegenüber den Einwendungen Hager's, der

selbst im günstigsten Falle verschwindend klein. Da nun der Wirkungswerth des Atropins und Hyoscyamins gegen das Reagens nicht sehr verschieden sind, da weiter der Alkaloidgehalt der Belladonna gegen 0,8 %, der des Bilsenkrautes durchschnittlich 0,1 % beträgt, so kann man annehmen, dass gegen $^1/_4$ der gefundeuen Basen Hyoscyamin und $^3/_4$ Atropin sei.

V.

Ipecacuanha und deren Präparate.

§ 41. Zur qualitativen Abscheidung des Emetins kann man dasselbe Verfahren wie beim Aconitin (§ 2) benutzen. Abgesehen von den Fällungen mit den Gruppenreagentien braucht man zum qualitativen Nachweis dieses Alkaloides sein Verhalten gegen Fröhdes Reagens: sofortige Lösung zu rother Solution, welche sich schnell in Grün umändert; gegen Schwefelsäure: braungrüne Lösungen und gegen Erdmann's Reagens: grüne, in Gelb übergehende Lösung.

§ 42. Die Titrirung des Emetins nach dem Verfahren von Mayer hat auf meine Veranlassung Herr Zinoffsky zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, welche von befriedigendem Erfolg begleitet war [1]). Z. fand, dass die Doppelverbindung des Alkaloides mit Kaliumquecksilberjodid so schwer löslich ist, dass noch 0,000005 Grm. Emetin in 1 CC Wasser durch eine Trübung ange-

---

es für coniinhaltig erklärt und dabei („Untersuchungen" B. 2 p. 150) auf einen durch Ueberdose des Herba Conii hervorgerufenen Unglücksfall hinweist. Wenn seine Aeusserungen und namentlich seine Worte „in den liederlichen Apotheken des Auslandes mag vielleicht aus Unwissenheit dem Conium oft ein anderes Kraut ..... untergeschoben sein" etwa eine Zurechtweisung für mich enthalten sollen, so erkläre ich für mein Theil dagegen, dass ich 1) zwar den Gehalt an Coniin aber nicht die Giftigkeit des getrockneten Schierlingskrautes geleugnet habe und 2) dass ich nicht gewohnt bin zu meinen Versuchen Material aus liederlich verwalteten Apotheken zu beziehen, noch weniger aber es ohne Controle zu verarbeiten. — Ueber Herba Conii vergl. übrigens § 55 und 56.

1) a. a. O.

zeigt werden. Pander [1]) erhielt in Lösungen, welche 0,00004 Grm. in 1 CC enthielten, deutlichen Niederschlag. Zinoffsky erkannte ferner, dass die Titrirung genau in der beim Aconitin geschilderten Art ausgeführt werden könne (§ 3), nur braucht die dort vorgeschriebene Correctur für das Vol. der Flüssigkeit, die bei der grösseren Schwerlöslichkeit des Emetinquecksilberjodides in jedem Fall die Höhe der Beobachtungsfehler nicht erreichen würde, nicht vorgenommen zu werden. Das Ende des Versuches lässt sich wie beim Aconitin finden und der zu erwartende Niederschlag besteht nach Zinoffsky's Analyse aus $C^{20}\,H^{32}\,N^2\,O^5\,HgJ^4$, hat also das Aeq. 1088, aus welchem sich dasjenige des Emetins zu 378 berechnet. Ein CC der Mayerschen Lösung entspricht demnach 0,0189 Grm. Emetin. Aus 1,3979 Grm. Emetinquecksilberjodid erhielt Z. 0,3024 Grm. Schwefelquecksilber, obige Formel verlangt 0,298 Grm. Die Zusammensetzung des Emetins wurde auf Grundlage der Analysen Reich's angenommen [2]). Bei einer Reihe von Controlleanalysen, welche Herr Zinoffsky mit von ihm dargestellten Emetin ausgeführt, ergab sich

I.	0,0268	Grm.	wasserfreien	Emetins	brauchten	1,4	CC	der	M.	L.	= 0,0265	Grm.
II.	0,0322	„	„	„	„	1,7	„	„	„	„	= 0,0321	„
III.	0,0379	„	„	„	„	2,0	„	„	„	„	= 0,0378	„
IV.	0,0278	„	„	„	„	1,5	„	„	„	„	= 0,0283	„
V.	0,0334	„	„	„	„	1,7	„	„	„	„	= 0,0321	„
VI.	0,0383	„	„	„	„	2,0	„	„	„	„	= 0,0378	„
VII.	0,1121	„	„	„	„	5,3	„	„	„	„	= 0,1002	„

Zu den Versuchen I—III diente ein Emetin mit 5,6 % Wasser, zu den übrigen das Product einer anderen Darstellung mit 2 % Feuchtigkeit.

§ 43. Bei Untersuchung der Ipecacuanhawurzel kann man, wenn man dieselbe als feinstes Pulver verarbeitet, sowohl Auszüge anwenden, welche durch 24stündige Digestion bei 30° mit der 10fachen Menge schwefelsäurehaltigen Wassers angefertigt waren (vergl. § 4), als auch solche, die man mit Weingeist von 85 % Tr. (§ 5) oder endlich nach dem combinirten Verfahren des § 6 gemacht hatte. — Herr Z. fand bei vergleichenden Versuchen mit Lösungen, 1 : 10 angefertigt:

---

1) „Beitr. z. d. gerichtl. chem. Nachweis des Brucins, Emetins und Physostigmins." Diss. Dorpat 1871.

2) Vergl. Arch. f. Pharm. Jg. 1863 B. 113 p. 193.

A. Wässrige Auszüge

I, 40 CC = 8 CC des Reagens = 0,1512 Grm. = 3,78 %
II, 20 „ = 3,9 „ „ „ = 0,7371 „ = 3,685 %
III, 40 „ = 7,9 „ „ „ = 0,1493 „ = 3,732 %
IV, 40 „ = 8,1 „ „ „ = 0,153 „ = 3,8 %

B. Weingeistige Auszüge.

V, 50 CC = 9,9 CC des Reagens = 0,1871 Grm. = 3,74 %
VI, 50 „ = 10,3 „ „ „ = 0,194 „ = 3,89 % [1]).

Hat man nicht ganz feines Pulver zur Verfügung, so wird man das Verfahren mit Wasser und Alkohol, welches ich in § 6 beschrieben habe, vorziehen müssen, denn wenn auch der Schleim, welcher sich in dem wässrigen Auszuge findet, die Reaction des Kaliumquecksilberjodides nicht quantitativ beeinflusst, so erschwert er doch die Extraction und das spätere Filtriren. Wir fanden es zweckmässig bei der Digestion die Menge des schwefelsäurehaltigen Wassers auf das 5fache vom Gewichte der Wurzel zu vermehren und dann eine Maceration mit dem 5fachen vom Gewichte der Wurzel Alkohol folgen zu lassen.

§ 44. Die Werthbestimmung des Emetinum coloratum, Extractum Ipecacuanhae aquosum und alkoholicum und Extractum Ipecacuanhae depuratum und fluidum geschieht, nachdem man eine gewogene Menge dieser Präparate (von ersterem 0,3—1 Grm. von den beiden letzteren je cc. 2—5 Grm.) in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und filtrirt hat. Ich fand in ersterem bei 2 Versuchen resp. 62,0 % und 62,5 % (0,2865 Grm. brauchten 9,4 CC M. L. und 0,2858 Grm. brauchten 9,45 CC M. L.)

§ 45. Da die Bestandtheile des Weines (Malaga, Xeres etc.) mit Ausnahme des Alkohols nicht störend sind, so kann man die Analyse des Vinum Ipecacuanhae und der Tinctura Ipecacuanhae in ähnlicher Weise wie die der Tinctura Aconiti ausführen. Man nimmt zu einem Versuch 10—20 CC des Weines und cc. 10 CC der Tinctur, unterlasse aber nicht, nach Abdunsten des Weingeistes beim Wiederlösen im Wasser eine geringe Menge verd. Schwefelsäure zuzusetzen. In einem Ipecacuanhawein der russischen Pharmacopoe (1 : 12) fand Herr Zinoffsky bei 2 Vers. resp. 0,245 %

1) In einer Ipecacuanha cyanophloea fand Herr Stud. Stahl nach dem Verfahren des § 6 — 0,588 % Emetin, in einer andern Sorte derselben Drogue 0,245 %. In einer dunkleren Sorte der offic. Brechwurzel 3,1154 %.

und 0,263% Emetin (10CC = resp. 1,3 und 1,4CC M. L.). Herr Stahl fand in einem solchen Wein 0,364% (13,5 CC = 2,6 CC M. L.) In einer Ipecacuanhatinctur (1 : 6) fand Herr Stahl bei 2 Versuchen übereinstimmend 0,4914% (5 Grm. = 1,3 CC M. L.).

§ 46. Soll das Pulvis Ipecacuanhae stibiatus einzelner Pharmacopöen oder ein aus Brechweinstein und Ipecacuanha bestehendes Brechpulver untersucht werden, so ist das Emetin durch Weingeist von 85% Tr. in Lösung zu bringen und nach dem Verdunsten des Weingeistes der in schwach schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommene Rückstand zu titriren. Man braucht von dem Pulvis emeticus der Русская военн. Фармакопея 4 Gramm. In dem in Alkohol unlöslichen Theile der Pulvermischung kann man durch Bestimmung des Antimons noch die Menge vorhandenen Brechweinsteins feststellen.

§ 47. Den Syrupus Ipecacuanhae, von dem man 50 bis 100 Grm. zu einem Versuche gebrauchen würde, habe ich wider mein Erwarten gleichfalls annähernd richtig durch Mayer'sche Lösung titriren können. 57 Grm. desselben wurden mit 3 Raumth. Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure verdünnt und verbrauchten dann 3,25 CC einer mit dem gl. Vol. Wasser gemengten Mayer'schen Solution. Daraus berechnen sich 0,0307 Grm. = 0,054% Emetin. Nimmt man an, dass die zur Anfertigung des Syrups verwendete Brechwurzel 3,8% Emetin enthielt, so musste der Syrup 0,0504% Emetin enthalten. In gleicher Weise kann man operiren wenn der Syrupus cum extr. Ipecacuanh. des Codex gallicus untersucht werden soll.

§ 48. Trochisci Ipecacuanhae muss man, nachdem sie fein gepulvert wurden, einer mehrtägigen Maceration mit Weingeist von 95%—98% unterwerfen. Der alkoholische Auszug wird dann wie Tinctura Ipecacuanhae analysirt. Man braucht cc. 50—60 Grm. der Trochisci zu einer Bestimmung. Auch hier hat Herr Stahl bewiesen, dass die gefundene Menge Emetin derjenigen entspricht, welche sich nach der vorhandenen Menge des Wurzelpulvers erwarten lässt.

Ueber Pulvis Doveri siehe § 112.

§ 49. Ich hatte gehofft, das Emetin werde sich auch gewichtsanalytisch bestimmen lassen, etwa dadurch, dass man die Wurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpfe, den filtrirten Auszug zur Consistenz eines Syrup verdunste, Schleim durch Alkohol fälle, letzteren wieder abdestillire, mit Baryumcarbonat austrockne

und durch Chloroform das Alkaloid auflöse. Aber der Rückstand der Chloroformauszüge war stets geringer, als man erwartet hatte. Bei 4 Vers. welche Herr Zinoffsky mit je 10 Grm. Wurzel in dieser Weise ausgeführt hatte, fand er nur resp. 0,261 Grm.; 0,263 Grm.; 0,226 Grm. und 0,2425 Grm. Emetin.

Auch durch Ausschütteln aus wässrigen Auszügen mittelst Chloroform ist das Emetin nicht ohne Verlust zu gewinnen, weil das Ammoniak, mit welchem dass Alkaloid frei gemacht wird, ebenso wie Kalihydrat und -carbonat, desgl. Baryumcarbonat bei Gegenwart von Sauerstoff schnell eine partielle Zersetzung herbeiführt [1]). Bei 4 Vers. bei denen Herr Z. den Verdunstungsrückstand des alkoholischen Auszuges in Wasser aufnahm und nach Zusatz von Ammoniak mittelst Chloroform ausschüttelte, konnte er nur resp. 2,96 %; 2,646 %; 2,92 % und 2,96 % Emetin isoliren.

§ 50. Die Methode, welche Lefort zur quant. Bestimmung des Emetins benutzt hat: Fällung des in Wasser gelösten Rückstandes der weingeistigen Auszüge mit Tannin, kann nicht für zweckmässig erklärt werden, weil der Niederschlag nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wird und weil er viel leichter löslich als das Emetinquecksilberjodid. Gleiches muss von dem Verfahren desselben Autors gesagt werden, bei welchem das Emetin als saures Nitrat aus wässriger Lösung gefällt wird und zwar weil die Fällung häufig durchaus unvollständig bleibt. Lefort erkennt letzteres selbst an und glaubt es durch die Annahme einer zweiten in 100 Th. Wasser löslichen Modification des sauren Emetinnitrates erklären zu können.

VI.

Conium und seine Praeparate.

§ 51. Eine Abscheidung des Coniins gelingt nach der in § 2 beschriebenen Methode, bei der man nur, nachdem das Alkaloid durch Ammoniak in Freiheit gesetzt wurde, das Benzin durch

---

1) Vergl. Lefort im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 9 (1869) p. 117 und p. 241.

2) Ibid.

einen möglichst leichtsiedenden Petroleumaether ersetzt. Die völlig wasserfreie Petroleumaetherausschüttelung hinterlässt bei freiwilligem Verdunsten das Coniin in Form oeliger Tropfen, die den bekannten Geruch des Alkaloides darbieten. Verflüchtigt man die Petroleumaetherausschüttelung in einer Salzsäureathmosphäre, so hinterbleiben meistens schneeartige Massen des Coniinchlorhydrüres: führt man die Verdunstung auf einem zuvor mit starker Salzsäure befeuchteten Glasschälchen aus, so bekommt man farblose säulen- oder nadelförmige Krystalle, welche das Licht doppelt brechen, und deren Lösung in Wasser durch die meisten Alkaloidreagentien, aber nicht durch Platinchlorid, gefällt wird.

§ 52. Ich habe bereits in meinen „Beiträgen zur gerichtlichen Chemie" gezeigt [1]), dass ein Titriren des Coniins mit Kaliumquecksilberjodid Schwierigkeiten macht, weil, namentlich bei geringen Mengen des Alkaloides, das Ende der Reaction nicht gut festzustellen ist, dazu kommt nun ausserdem der Umstand in Betracht, dass die Quecksilberverbindung des Coniins nicht sehr schwerlöslich ist. Wie Zalewsky gefunden hat [2]), kann als äusserste Verdünnung, in welcher Mayer'sche Lösung in neutralen Flüssigkeiten noch Coniin fällt, diejenige 1 : 1000 bezeichnet werden und in schwefelsäurehaltiger Lösung entsteht eine Trübung nur, wenn diese concentrirter wie 1 : 800 ist. Auch Herr Zinoffsky konnte bei seinen Versuchen durch Kaliumquecksilberjodid keine brauchbaren Resultate erlangen [3]).

§ 53. Experimente, die ich früher ausgeführt und bei denen ich mir vorgenommen hatte, das Coniin durch Petroleumaether auszuschütteln, letztere Lösung unter Zusatz von Salzsäure bei 30° auszutrocknen und aus dem Chlorgehalt des Rückstandes das Coniin zu berechnen, liessen mich bald erkennen, dass auch auf diesem Wege keine genaue Bestimmung möglich sei, weil beim Eintrocknen der Flüssigkeit Coniin durch Verdunstung verloren ging [4]). Ebenso unbefriedigend war das Resultat als ich Petroleumaetherlösungen

---

1) p. 7.

2) „Untersuchungen über das Coniin in forens. chem. Beziehung." Dissert. Dorpat 1869.

3) Pharm. Ztschr. f. Russland Jg. 1872 B. 11 p. 84.

4) 0,6437 Grm. Coniin ergaben nur 0,1784 Grm. Silberchlorid; 0,488 Grm. 0,1181 Grm. Chlorid; 0,6004 Grm. 0,0678 Grm. Chlorid.

in einer Salzsäureatmosphäre verdunsten liess. Auch das Coniinchlorhydrür ist bekanntlich schon bei Zimmertemperatur flüchtig. Durch Titriren mit Oxalsäure liess sich das Coniin gleichfalls nicht feststellen, weil die neutrale Reaction lange vorher eintrat, ehe die der Rechnung nach erforderliche Säuremenge zugesetzt war [1]).

§ 54. Ohne Verlust lässt ferner auch das von Hager vorgeschlagene Verfahren [2]) — Ausschütteln mit Aether und Wägung des nach Verdunstung des Aethers, zuletzt in einer Atmosphäre von Salzsäuregas, bleibenden Rückstandes — nicht arbeiten, weil eben auch das Alkaloid und seine Salzsäureverbindung schon zum Theil mit dem Aether bei Zimmertemperatur verflüchtigt wird.

I. 0,6888 Grm. farblosen Coniins ergaben nach einstündigem Stehen in der Salzsäureatmosphäre 0,7524 Grm., nach zweistündigem Stehen 0,7674 Grm., nach 24stündigem 0,7574 Grm. Die Rechnung verlangt 0,883 Grm.

II. 0,6190 Grm. Coniin in 10 CC Aether gelöst, wurden, nachdem bei 1stündigem Stehen in Zimmertemperatur der Aether verdunstet war, in den Salzsäureapparat [3]) gebracht. Das Coniinchlorhydrür wog nach 2stündigem Verweilen 0,4784 Grm., nach weiterem vierstündigen Aufbewahren über Schwefelsäure bei cc. 20° Cels. 0,4355 Grm., nach 24 Stunden 0,3255 Grm.

III. 0,4940 Grm. eines anderen Coniins in 10 CC Aether gelöst und nach $^3/_4$ Stunden in den Salzsäureapparat gebracht, wogen nach 2 Stunden 0,5440 Grm., nach 4 Stunden 0,5090 Grm., nach 20 Stunden 0,5038 Grm.

§ 55. Mit grösserer Aussicht auf befriedigenden Erfolg arbeitet man, wenn man versucht das Coniin mittelst Phosphormolybdänsäure zu titriren. Auf meinen Wunsch hat Herr Zinoffsky mit einer Lösung des genannten Reagens, welche auf $^1/_{10000}$ Aeq. Strychnin eingestellt war, einige Versuche ausgeführt, dieselben ergaben, dass die reinen Coniinlösungen auf diesem Wege eine ziem-

---

1) 0,6400 Grm. Coniin neutralisirten 1,025 CC Normalsäure; 0,4124 Grm. 0,52 CC Normalsäure.

2) „Untersuchungen" B. 2 p. 150.

3) Als solcher diente ein cc. 15 Lit. fassendes Glasgefäss mit abgeschliffenem Rand, welches durch eine Glasplatte verschlossen werden konnte. In demselben befand sich ein Gefäss mit conc. Schwefelsäure und eine Kochflasche, welche von einer Mischung fein gepulverten Kochsalzes und conc. Schwefelsäure nur zu $^1/_8$ gefüllt war.

liche Uebereinstimmung erreicht werden kann und dass 4 Aq. Coniin = 500 einem Aeq. Strychnin gleichwerthig sind. Als grösste Verdünnung, bei welcher in Coniinlösungen Phosphormolybdänsäure noch einen Niederschlag giebt, fanden Zalewsky und ich diejenige von 1 : 5000.

Beim Titriren mit der Phosphormolybdänsäure, welche auf $^1/_{10000}$ Aeq. Strychnin eingestellt war, gebrauchte Zinoffsky

I.	auf 0,125	Grm.	— 2,5 CC	= 0,125	Grm.
II.	„ 0,30	„	— 6,3 CC	= 0,315	„
III.	„ 0,20	„	— 4,1 CC	= 0,205	„
IV.	„ 0,15	„	— 3,1 CC	= 0,155	„
V.	„ 0,43	„	— 8,7 CC	= 0,435	„
VI.	„ 0'15	„	— 3,0 CC	= 0,150	„

Diese Zahlen in der Voraussetzung berechnet, dass 1 CC des Reagens = 0,05 Grm. Coniin wären.

Leider kann man dies Reagens nicht in Lösungen anwenden, in denen das Coniin durch Ammoniaksalze begleitet ist, demnach nicht ohne Weiteres in wässrigen Auszügen des Krautes, Extractes und dergl.

Will man Schierlingskraut oder Fructus Conii, desgl. Extractum Conii etc. mittelst desselben prüfen, so muss man die Auszüge mit schwefelsäurehaltigem starkem Alkohol anfertigen, der das Ammoniumsulfat ungelöst lässt. Aus Essentia und Tinctura Conii muss man durch zugefügte Schwefelsäure und Stehenlassen in der Kälte das Ammoniumsulfat praecipitiren. Beim Eindampfen der Weingeistauszüge braucht man nicht so peinlich auf vollständige Entfernung des Weingeistes bedacht zu sein, als wenn man mit Kaliumquecksilberjodid zu behandeln hat. Es wird aber sehr rathsam sein, die Destillation jener Auszüge in einem Strom von Wasserstoff oder besser bei starker Luftverdünnung vorzunehmen und nicht bis zu völligem Trockenwerden auszudehnen. Ich habe mich durch Versuche mit getrocknetem Schierlingskraut, aus welchem kein Coniin zu isoliren war, überzeugt, dass dieses Verfahren Auszüge liefert, welche mit Phosphormolybdänsäure nur sehr geringen Niederschlag bilden. Gleiches beobachtete ich mit aus diesem Kraute angefertigtem Extract, musste aber mit dem schwefelsäurehaltigen Alkohol mehrere Tage im Eiskeller stehen lassen.

Zu Destillationen im luftverdünnten Raume bediene ich mich einer tubulirten Retorte, welche luftdicht mit einem Liebigschen Kühler und durch diesen mit einer tubulirten Vorlage verbunden ist. Letztere communicirt mit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe. Im Tubulus der Retorte ist mittelst eines Kautschukstöpsels ein bis

auf den Boden reichendes oben gebogenes Glasrohr befestigt, welches am gebogenen Ende ein längeres Stück Kautschukschlauch und einen Quetschhahn trägt. Letztere Vorrichtung dient zum Nachfüllen der zu destillirenden Flüssigkeit.

§ 56. Die Unbequemlichkeiten, die man trotzdem bei der letzterwähnten Bestimmungsweise zu überwinden hat und namentlich die Erwägung, dass in complicirteren Mischungen vorhandene Amide, welche in Alkohol lösliche Sulfate bilden, eine Fehlerquelle abgeben müssen, veranlassten mich nochmals einige Experimente vorzunehmen, um wo möglich das Mayer'sche Titrirverfahren für unsere Zwecke nutzbar zu machen und ich glaube endlich diesen Wunsch einigermassen erfüllt zu sehen, wenn ich auch sogleich diese Angabe durch die Behauptung abschwächen muss, dass von allen untersuchten Alkaloiden keines einer genauen Bestimmung soviel Schwierigkeiten entgegensetzt wie das Coniin. Als Resultat vieler angestellter Versuche ergab sich Folgendes:

1) Die Titrirung ist nur genau bei Anwendung von Coniinsalzlösungen mit $^1/_4$ — 1 % Coniin, die entweder keinen oder nur geringen Säureüberschuss besitzen. Lösungen der freien Base geben unbefriedigende Resultate.

5 CC der einprocentigen säurefreien Coniinlösung wurden von mir nach und nach mit 7,072 CC M. L. versetzt, ohne dass ein Zeitpunct eintrat, wo ein klares Filtrat vorgelegen hätte. Selbst nach 24stündigem Stehen blieb die Flüssigkeit trübe.

Gleiche Resultate gab ein zweiter Versuch mit 10 CC derselben Coniinlösung, denen allmählig 17 CC Mayer'scher Solution zugefügt wurden. Bei zwei Versuchen mit je 10 CC derselben Coniinlösung, bei denen resp. 3 und 4 Tropfen verd. Schwefelsäure (1 : 10) zugesetzt waren, wurden verbraucht

I., 7,6 CC M. L.
II., 7,1 CC M. L.

} Die Flüssigkeit wurde ziemlich schnell klar und liess sich, als die angegebene Menge Reagens zugesetzt war, auch klar filtriren, demnach 1 CC der M. L. = 0,0136 Grm. Coniin.

2) Zusatz kaltgesättigter Chlorkaliumlösung trägt bei Lösungen, welche nicht unter 1 % Coniin enthalten [1]) zur Klärung und dazu wesentlich bei, dass sich ein Niederschlag von der Zusammensetzung $(C^8H^{16}NJ)^2 + HgJ^2$ bilde, demnach 1 CC des Reagens

1) Bei verdünnteren schadet er (vergl. Anm. zu § 60) mehr als er nützt.

0,0125 Grm. entspreche, indessen dies gleichfalls nur dann, wenn kein bedeutenderer Säureüberschuss zugegeben wurde. Bei Auszügen von Schierlingskraut, denen man Coniin zusetzt, ist die Anwesenheit von Chlorkalium weniger nöthig. Bei Lösungen der freien Base reicht der Zusatz von Chlorkalium nicht aus, um genaue Titrirungen zu erhalten.

Die folgenden Versuche mit einer halbprocentigen Coniinlösung [1]) der auf jeden CC 2 CC einer fünfprocentigen Chlorkaliumsolution und ½ Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) zugesetzt wurden, hat Herr Stud. Kruse gemacht

I.	5	CC	verbrauchten	1,7	CC	M.	L.	IX.	14 CC verbrauchten 6,15 CC M. L.	
II.	9	„	„	3,8	„	„	„	X.	13 „ „ 6,0 „ „ „	
III.	5	„	„	1,8	„	„	„	XI.	5 „ „ 2,05 „ „ „	
IV.	12	„	„	5,1	„	„	„	XII.	5 „ „ 2,1 „ „ „	
V.	10	„	„	4,05	„	„	„	XIII.	5 „ „ 2,05 „ „ „	
VI.	8	„	„	2,8	„	„	„	XIV.	5 „ „ 2,1 „ „ „	
VII.	4	„	„	1,8	„	„	„	XV.	5 „ „ 2,1 „ „ „	
VIII.	7	„	„	3,25	„	„	„	XVI.	5 „ „ 2,2 „ „ „	

117 CC = 0,585 Grm. Coniin = 49,05 CC M. L. also 1 CC = 0,0119 Grm. Coniin anstatt 0,0125 Grm.

Bei einer andern Versuchsreihe erlangte Herr Kruse folgende Resultate. Coniinlösung 1 : 100; auf je 1 CC derselben 2 CC Chlorkaliumsolution 1 : 20 und ¼ Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 10)

I.	5	CC	Coniinlösung	verbrauchten	3,0	CC	M. L.
II.	5	„	„	„	3,05	„	„ „
III.	10	„	„	„	6,15	„	„ „
IV.	10	„	„	„	6,0	„	„ „
V.	17	„	„	„	10,5	„	„ „
VI.	18	„	„	„	11,2	„	„ „
VII.	12	„	„	„	7,2	„	„ „
VIII.	11	„	„	„	7,3	„	„ „
also	88	CC	Coniinlösung	=	54,4	CC	M. L. — 1 CC

= 0,0162 Grm. Coniin. Anstatt 0,0125 Grm.

Bei dieser zweiten Versuchsreihe reichte die Säure nicht ganz aus, um neutrales Coniinsulfat zu bilden. Bei der folgenden, die ich ausgeführt habe, fehlte dieselbe bei den 3 ersten Experimenten ganz, bei den übrigen war sie im geringen Ueberschuss vorhanden.

---

1) Man darf die verdünnten Lösungen des Coniin nur kurze Zeit aufbewahren, wenn man befriedigende Resultate bekommen will.

Auf eine Mischung von

I. 5 CC Coniinlösung mit 10 CC Chlorkaliumsolution (1:20) wurden verbraucht 3,85 CC M. L.

II. 5 CC Coniinlösung mit 10 CC Chlorkaliumsolution (1:20) wurden verbraucht 3,05 CC M. L.

III. 5 CC Coniinlösung mit 20 CC Chlorkaliumsolution (1:20) wurden verbraucht 3,0 CC M. L.

IV. 5 CC Coniinlösung mit 10 CC Chlorkaliumsolution und 3 Tropfen acid. sulf. dil. = 3,45 CC M. L.

V. 5 CC Coniinlösung mit 10 CC Chlorkaliumsolution und 6 Tropfen acid. sulf. dil. = 3,4 CC M. L.

VI. 5 CC Coniinlösung mit 10 CC Chlorkaliumsolution und 3 Tropfen acid. sulf. dil. = 3,55 CC M. L.

VII. 5 CC Coniinlösung mit 20 CC Chlorkaliumsolution und 3 Tropfen acid. sulf. dil. = 3,6 CC M. L.

Neue Lösung von Coniin 1:100

I. 10 CC mit 0,4 CC verd. Schwefelsäure und 10 CC gesättigter KCl Lösung = 7,9 CC M. L.

II. ebenso = 8,0 CC. M. L.

III. ebenso aber 1 CC verd. Säure = 7,5 CC M. L.

IV. ebenso aber 0,7 CC verd. Säure = 7,3 CC M. L.

V. wie I = 8,05 CC M. L.

VI. ebenso aber 0,5 CC verd. Säure = 8,05 CC M. L.

VII. wie VI = 8,05 CC M. L.

VIII. wie VI = 8,10 CC M. L.

Die nur mit der gerade nöthigen Menge Säure oder mit geringem Ueberschuss derselben ausgeführten Versuche I, II, V, VI, VII und VIII ergaben im Durchschnitt den Wirkungswerth eines CC M. L. = 0,01247 Grm.

Ich habe ferner 0,62 Grm. frisch dargestellten Coniinchlorhydrüres = 0,48 Grm. Coniin in 50 CC Wasser gelöst und titrirt.

I. 20 CC der Lösung mit 20 CC Chlorkaliumsolution (1:10) verbrauchten 15,8 CC M. L.

II. 16,5 CC. mit 20 CC KCllösung verbrauchten 12,45 CC M. L. Demnach 0,33 Grm. Coniin = 28,25 CC M. L. oder 1 CC der letzteren = 0,0117 Grm. Coniin.

Desgleichen wurden 0,7574 Grm. Coniinchlorhydrür (= 0,59 Grm. Coniin) in 32 CC Wasser gelöst.

III. 11 CC der Lösung plus 10 CC einer kaltgesättigten Chlorkaliumsolution verbrauchten 15,85 CC M. L. (1 CC = 0,0127 Grm.).

IV. 10,5 CC ebenso 15,1 CC M. L. (1 CC = 0,0128 Grm.).
V. 10,5 CC „ 15,05 CC „ „ (1 CC = 0,0128 Grm.).

Desgleichen wurden 0,8293 Grm. Coniinchlorhydrür in 100 CC Wasser gelöst (0,642 Grm. Coniin).

I. davon 15 CC mit 15 CC Wasser und 5 Grm. KCl versetzt = 7,45 CC M. L.
II. davon 15,5 CC mit 15 CC Wasser und 5 Grm. KCl versetzt = 7,3 CC M. L.
III. davon 15,5 CC mit 30 CC Wasser und 7,5 Grm. KCl versetzt = 7,5 CC M. L.
IV. davon 15 CC mit 30 CC Wasser und 7,5 Grm. KCl versetzt = 7,55 CC M. L.
V. davon 15,5 CC mit 45 CC Wasser und 15 Grm. KCl versetzt. Der Niederschlag scheidet sich schlecht ab und selbst nach Verbrauch von 8,3 CC. M. L. trübt sich die Flüssigkeit noch.
VI. ebenso aber noch ein Tropfen verd. Schwefelsäure zugefügt. Effect gleich.

Die 4 ersten Versuche ergaben den Wirkungswerth eines CC. M. L. im Durchschnitt zu 0,0131 Grm.

Es wurde ferner ein Auszug aus 62 Grm. getrockneter Herba Conii mit dem 10fachen Gewicht Wasser und wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angefertigt.

I. 25 CC desselben wurden mit 1 Grm. Chlorkalium versetzt und titrirt; schon die ersten Tropfen bewirkten nur geringe Trübung, die auf Zugabe von mehr der M. L. sich nicht vermehrte.

II. 50 CC desselben, auf 20 CC verdunstet und in gleicher Weise behandelt, gaben ein gleiches Resultat.

III. 25 CC desselben, mit 5 CC einer einprocentigen Coniinlösung und 20 CC einer verd. Chlorkaliumlösung (1 : 20) gemengt, verbrauchten 4,2 CC M. L. (= 0,0525 Grm. Coniin).

IV. 25 CC des Schierlingsauszuges, 5 CC einprocentiger Coniinlösung, kein Chlorkalium = 3,9 CC (= 0,0487 Grm.).

V. 25 CC Schierlingauszug mit 5 CC einprocentiger Coniinlösung = 4,0 CC (= 0,050 Grm.).

§ 57. Soll nun frisches Coniumkraut [1]) analysirt werden, so kann man mit rein wässrigen Auszügen operiren, die man nicht

---

1) Im frisch gesammelten und sehr vorsichtig getrockneten Coniumkraute fand Close mittelst Meyer'scher Methode 0,0047 %, in einer guten aus England

weiter concentrirt. Wenn man auf 50 Grm. des feingeschnittenen Krautes 100 CC Wasser nimmt, 24 Stunden in geschlossener Flasche macerirt, abpresst, unter Vermeidung eines Verlustes durch Verflüchtigung filtrirt und ein abgemessenes Quantum des Auszuges titrirt, so wird man ziemlich befriedigende Resultate erlangen, vorausgesetzt, dass man vor Zusatz der Quecksilberlösung eine geringe Menge verdünnter Schwefelsäure und einige Gramm gepulverten Chlorkaliums zugesetzt hatte [1]). Bei einem hier am 3. Juli 1874 eingesammelten Coniumkraute ohne Stengel, bei dem eben die Hauptdolde zu fructificiren begann, fand ich (Feuchtigkeit 80,1 %) 0,056 %.

Indem ich den Auszug anstatt mit Wasser, mit Alkohol anfertigte, dann den Weingeist im luftverdünnten Raume destillirte, mit dem wieder im Wasser gelösten und mit Schwefelsäure und Chlorkalium wie oben versetzten Rückstande titrirte, fand ich in einem mit den Stengeln verarbeiteten Kraute vom 2. Juli (85,09 % Feuchtigkeit) 0,0293 %. Ich halte die Ausbeute zu gering; vergl. § 161 Vers. IV, bei dem dasselbe Kraut verbraucht war.

In ähnlicher Weise verfährt man mit den Coniumfrüchten, welche, wie ich schon in meinen „Beiträgen z. gerichtl. Chemie" angab, auch nach dem Trocknen, wenn dies nicht bei zu hoher Temperatur geschah und wenn die Drogue nicht später noch lange Zeit aufbewahrt war, coniinhaltig bleiben. Man extrahire auch hier die feingepulverten Früchte mit höchstens dem 3fachen Quantum kalten Wassers und verzichte auf das Auswaschen des Rückstandes.

Als ich hier am 10. Juli 1874 gesammelte, nicht ganz ausgewachsene Früchte (mit 72,64 % Feuchtigkeit) untersuchte, erhielt ich aus 125 Grm. derselben mit dem 2fachen Gewichtsquantum Wasser 250 Grm. Filtrat.

I. 50 Grm. desselben mit 3 Grm. Chlorkalium und 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, brauchten 11,45 CC M. L. = 0,758 %.

---

bezogenen Waare 0,0003 %; in der gewöhnlichen käufl. Waare kein; in frischen, unreif gesammelten Coniumfrüchten fand er 0,0178 %; in 2 Jahre aufbewahrten, gleichfalls unreif gesammelten Früchten 0,0176 %; in aus Deutschland importirten reifen Früchten 0,0150 % Coniin. Vergl. auch Schroff im Wochenbl. d. Ges. Wiener Aerzte Jg. 1870 № 1.

1) Selbstverständlich muss man auch hier die im Kraute vorhandene Feuchtigkeit zum Volum des Auszuges zurechnen (§ 4).

II. 100 Grm. desselben in analoger Weise verarbeitet, brauchten 23,45 CC M. L. = 0,766 %.

§ 58. Extractum Conii, desgl. Essentia und Tinctura Conii werden nur dann Aussicht auf vorhandenes Coniin gewähren, wenn sie, wie das Extract der United States, der englischen und spanischen Pharm. aus frischem Kraute oder, wie das Extractum Conii fluidum der americanischen Pharmacopöe und die Tinc. Conii der Engländer aus Früchten angefertigt wurden. Ersteres wird, in Wasser gelöst und mit sehr geringer Menge verd. Schwefelsäure angesäuert, untersucht. Bei der Essenz muss man den Weingeist zuvor im Wasserstoffstrome oder bei Luftverdünnung und bei möglichst niederer Temperatur abdestilliren. Man wird von den Extracten gegen 10 Grm., von der Essenz 25—30 Grm. zu einem Versuche nehmen müssen.

§ 59. Das über die Destillation Gesagte gilt auch für die Tinctura Conii, wenn diese einmal zur Untersuchung kommen sollte, sowie für die alkoholischen oder mit Chloroform etc. bereiteten Coniinlösungen, welche man hie und da als Mittel gegen Zahnschmerz verordnet. Von ersterer muss man 50—60 Grm. auf ein Experiment verwenden.

§ 60. Gar keine Aussicht hat man, wenn man Emplastrum Conii, Empl. Cicutae saponatum und c. Plumbo jodato der Spanier oder Empl. Conii cum Ammoniaco untersuchen will, sehr wenig beim Unguentum Conii und dem Emplastrum cum extracto Conii der Franzosen, bei welchen man nach § 29 zuvor das Fett beseitigen müsste.

§ 61. In solchen Fällen, wo in Herba Conii und daraus bereiteten Compositionen nur ein sehr geringes Quantum Alkaloid vorhanden ist, desgl. beim Infusum und Succus Conii der Pharm. belgica muss man sich noch daran erinnern, dass die Niederschläge des Coniin mit den meisten Gruppenreagentien und auch mit dem Kaliumquecksilberjodid nicht sehr schwerlöslich sind und dass dies der Grund sein kann, wesshalb man in zu prüfenden Auszügen kein rechtes Praecipitat erhält. Man kann hier aber noch seinen Zweck erreichen, wenn man zu einem bekannten Quantum jenes Auszuges ein gleichfalls bekanntes Quantum Coniin hinzufügt und nach dem Titriren endlich einen Gegenversuch mit der Wasserlösung einer gleichgrossen Coniinmenge anstellt, welcher man ein dem erstgeprüften Flüssigkeitsgemische gleiches Volum giebt. Die Differenz zwischen beiden Versuchen ergiebt hier das im Auszuge vorhandene Coniin. Dass

man Herba Conii antrifft, bei welchem auch unter diesen Umständen kein Alkaloid constatirt wird, beweisen die oben erwähnten Versuche (§ 56). Bei frisch getrocknetem Schierlingskraute gelang es mir aber, wie Versuch IV beweist, das Coniin nach dem ebenerwähnten Princip zu ermitteln.

I. 75 CC eines wässrigen Auszuges aus frischen Coniumblättern = 27 Grm. frischen und 5,1 Grm. entwässerten Blättern wurden mit 0,1174 Grm. Coniin, der nöthigen Menge Schwefelsäure und 3 Grm. KCl. versetzt und titrirt. Verbrauch 11,2 CC M. L. Davon ab für das zugesetzte Coniin 9,39 CC M. L. — Das Coniin des Krautes danach = 1,81 CC = 0,0226 Grm. = 0,084 %.

II. Wiederholung mit 75 CC und 0,1165 Grm. Coniin. Verbrauch 11,2 CC M. L. Davon auf das zugesetzte Coniin 9,32 CC, auf das des Krautes 1,88 CC zu berechnen = 0,0235 Grm. = 0,087 %.

III. Wiederholung mit 83 CC = 30 Grm. frischem Kraut und 0,2393 Grm. Coniin. Verbrauch 21,4 CC. Davon auf das zugesetzte Coniin 19,14 CC, auf das des Krautes 2,26 CC zu berechnen = 0,094 %.

IV. 84 Grm. des frischen Krautes mit Stengeln wurden bei Zimmertemperatur 3 Tage getrocknet (Gewicht dann 15 Grm.), dann mit 84 Grm. Wasser 24 Stunden ausgezogen, colirt und auf 48 CC des Filtrates 0,1768 Grm. Coniin sowie Schwefelsäure und KCl zugesetzt. Verbrauch an M. L. 15,85. Davon für das zugesetzte Coniin 14,15 zu berechnen, für das des Krautes 1,7CC = 0,02125 Grm. d. h. 0,0466 % des frischen; 0,26 % des getrockneten; 0,33 % des wasserfreien Krautes.

V. 50 Grm. des wässrigen Auszuges von unreifen Coniumfrüchten (siehe § 57 zum Schluss) wurden 0,2833 Grm. Coniin, 3 Grm. KCl und 1 CC verd. Schwefelsäure zugemischt, dann titrirt. Verbraucht 34,1 CC M. L.

VI. Ebenso; verbraucht 34,1 CC M. L. Von diesem kommen auf das zugesetzte Coniin 22,66 CC, auf das der Früchte 11,44 CC, demnach in den Früchten 0,781 %.

§ 62. Ich habe auch versucht die quant. Bestimmung des Coniins gewichtsanalytisch mit Hülfe von Kaliumquecksilberjodid aufzuführen in der Art wie sie beim Atropin (§ 22) gelang. Leider war das Resultat unbrauchbar, weil wegen Leichtlöslichkeit des Doppeljodides die Menge des Niederschlages viel zu gering ausfiel.

I. 10 CC einer einprocentigen Coniinlösung gaben mit 10 CC conc. KCl lösung, 0,5 CC verd. Schwefelsäure und 8,1 CC M. L. einen harzigen Niederschlag, der nach vollständiger Klärung der

Flüssigkeit mit destillirtem Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst wurde. Nach Verdunstung des Alkohols blieben nur 0,0665 Grm. Rückstand.

II. 55 CC derselben Coniinlösung, in analoger Weise verarbeitet, boten 0,0375 Grm. Niederschlag.

Diese Versuche wurden später noch in den verschiedensten Weisen modificirt, in der Hoffnung wenigstens die Löslichkeit des Niederschlages in der Flüssigkeit, aus welcher er sich abgeschieden hatte, zu ermitteln, aber ohne den gewünschten Erfolg.

Die Ursache liegt eben hier in der Anwesenheit der Säure, die den Niederschlag leichter löslich macht und die, selbst wenn nur ein geringes Quantum weniger oder mehr vorliegt, bedeutende Differenzen bedingt. Der Zusatz von Chlorkalium, der so lange es sich um den Titrirversuch handelt, seine Dienste thut, ebenso ein solcher von Chlornatrium waren hier entschieden nachtheilig, weil auch sie die Löslichkeit des Doppeljodides beträchtlich erhöhen [1]).

Und selbst wenn Lösungen der freien Base in Wasser gefällt werden, ist die Menge des Niederschlages immer noch eine zu geringe. Es wurden 0,3145 Grm. Coniin in 31,45 CC Wasser gelöst und davon

I. 17,45 CC = 0,174 Grm. Coniin mit 14 CC M. L. gefällt. Der nach 24 Stunden theilweise krystallinische Niederschlag wurde wie in § 22 behandelt. Das Doppeljodid wog 0,2736 Grm., wo 0,666 Grm. erwartet wurden.

II. 14 CC derselben Coniinlösung gaben mit 12 CC M. L. 0,2009 Grm. Doppeljodid, also gleichfalls viel zu wenig.

---

1) Coniinlösung in reinem Wasser gab mit M. L. bis z. Verdünnung 1 : 1500 einen Niederschlag, bis zur Verdünnung 1 : 2500 eine Trübung.

Lösung von Coniinsulfat in reinem Wasser gab mit M. L. bis zur Verdünnung 1 : 1000 Trübung.

" " " mit gl. Vol. conc. Chlorkaliumsolution versetzt, gab bis zur Verdünnung 1 : 500 Trübung.

" " " 1/5 Vol. conc. Chlorkaliumsolution versetzt, gab bis zur Verdünnung 1 : 500 Trübung.

" " " 1/4 Vol. conc. Chlornatriumlösung versetzt, gab bis zur Verdünnung 1 : 1000 sehr geringe Trübung.

VII.

Nicotina und ihre Präparate.

§ 63. Für den qualitativen Nachweis wird das Nicotin ganz wie Coniin isolirt (§ 51), mit welchem letzteren es in den meisten Reactionen übereinkommt. Als Unterschied zwischen beiden sind hervorzuheben, dass 1, Nicotinchlorhydrür amorph hinterbleibt, wenn die Petroleumätherausschüttelung des Alkaloides bei Gegenwart starker Salzsäure verdunstet wird; 2, dass Nicotin in Ätherlösung mit Jod einen krystallinischen Niederschlag bildet; 3, dass es durch Platinchlorid gefällt wird und 4, dass es mit den meisten Gruppenreagentien für Alkaloide bedeutend schwerer lösliche Niederschläge giebt wie Coniin.

§ 64. Auch das Nicotin wurde von Zinoffsky genau in der beim Aconit (§ 3) beschriebnen Weise mittelst Mayer'scher Solution titrirt [1]) der entstandene Niederschlag entspricht der Formel $C^{10}H^{16}N^2HgJ^4$ und hat das Aeq. 872; daraus berechnet sich für Nicotin die Zahl 162. Herr Zinoffsky erhielt von 0,975 Grm. Nicotinquecksilberjodid 0,2847 Grm. Schwefelquecksilber. Die Formel des Nicotins ist nach den bekannten Analysen von Bödeker, Raewsky und Ortigosa berechnet. In Betreff der Schwerlöslichkeit des Nicotinquecksiberjodids kann ich bemerken, dass bei Versuchen, welche ich mit Herrn Zalewsky unternommen habe [2]), noch in $^1/_{10}$ CC einer Lösung 1 : 15000 durch das Reagens ein Niederschlag erzeugt wurde. Bei einer Reihe von quantitativen Controleversuchen mit reinem Nicotin bekam Herr Zinoffsky folgende Resultate:

I,	0,103	Grm.	Nicot.	verbrauchten	25,1	CC	M. L.	entsprach	0,10115	Grm. Nicot.
II,	0,0523	„	„	„	12,6	„	„	„	0,05103	„ „
III,	0,0732	„	„	„	18,2	„	„	„	0,07371	„ „
IV,	0,0453	„	„	„	11,3	„	„	„	0,04573	„ „
V,	0,0736	„	„	„	18,4	„	„	„	00,745	„ „
VI,	0,0687	„	„	„	17,2	„	„	„	0,0696	„ „
VII,	0,0814	„	„	„	21,7	„	„	„	0,08788	„ „
VIII,	0,103	„	„	„	27,7	„	„	„	0,10975	„ „

Demnach in Mittel 1 CC M. L. = 0,003945 Grm. Nicotin, also nur die Hälfte der M. L. für den Niederschlag verbraucht. Man darf demnach für 1 CC M. L. 0,00405 Grm. = $^1/_4$ Aeq. berechnen.

---

1) a. a. O.

2) Vergl. meinen Beitr. z. gerichtlichen Chemie p. 16.

Die Extraction der Tabaksblätter kann sowohl in der in § 4, als in der in § 5 und 6 beschriebenen Weise besorgt werden. Zu einem Versuche genügen von besseren Tabakssorten 2 Gramm, von schlechteren 1 Gramm. Herr Z. fand in einer schlechten Sorte russischen Tabaks, wie sie hier von Bauern gebraucht wird,

A. Wässrige Auszüge 1 : 10:

I,	50 CC	= 71 CC	M. L.	= 0,28755 Grm.	Nicotin
II,	50 „	= 70,2 „	„ „	= 0,2843 „	„
III,	50 „	= 69,8 „	„ „	= 0,2827 „	„
IV,	50 „	= 68,0 „	„ „	= 0,2755 „	„

Durchschnitt 5,649 %.

B. Alkoholische Auszüge 1 : 10:

V,	100 CC	= 146 CC	M. L.	= 0,5913 Grm.	Nicotin
VI,	50 „	= 71 „	„ „	= 0,2875 „	„
VII,	50 „	= 70,6 „	„ „	= 0,2859 „	„
VIII,	50 „	= 70,0 „	„ „	= 0,2835 „	„

Durchschnitt 5,763 %.

Den kürzlich von Kosutány [1]) gemachten Einwand, dass man zwar mittelst der Mayer'schen Methode in reinen Alkaloidlösungen Klärung durch Kaliumquecksilberjodid erhalte, nicht aber in Tabaksauszügen, kann ich nicht als Grund gegen Anwendung des Verfahrens gelten lassen. Das ist allerdings Thatsache, dass man eine völlige Klärung der Mischung von Tabacksauszug und M. L. schwer erreicht und dass man das Ende der Reaction auf diesem Wege nicht beobachten kann. Leicht dagegen findet man dasselbe auch in Tabacksinfusen, wenn man nach § 3 filtrirt.

§ 65. Das Extractum Nicotianae, desgl. Essentia, Vinum und Tinctura Nicotiana können gleichfalls nach Anleitung der § 58 und 59 untersucht werden. Man nimmt vom Extract cc 1 Gramm von der Essenz cc 5 Grm. von der Tinctur cc 8 Grm. vom Vinum der United States Pharm. 10—12 Grm. zu einem Versuche. Das Unguentum Nicotianae derselben Pharmacopöe wird nach § 29 bearbeitet. Das Enema Tabaci der englischen Pharmacopöe verlangt vor dem Titriren eine Einengung auf $^1/_8$ oder $^1/_{10}$ seines Volums.

§ 66. Durch Ausschütteln mit Petroleumäther und Verdunstung dieser Lösung nach dem von mir zum qualitativen Nachweis des Nicotins empfohlenen Modus konnte Herr Zinoffsky dasselbe

1) Analyt. Bestimmung einiger Bestandth. d. Tabakspflanze. Diss. Ung. Altenburg 1873.

nicht ohne Verlust isoliren, weil ein Theil des Alkaloides mit dem Petroleumaether verloren geht. Allerdings arbeitet man, wie ich mich überzeugt habe, beim Nicotin unter relativ günstigeren Bedingungen wie beim Coniin; aber ein geringer Verlust kommt doch vor. Ich liess bei Sommertemperatur (22° C) 0,3855 Grm. Nicotin in Lösung mit 5 CC Petroleumaether verdunsten, was innerhalb einer Stunde geschehen war. Darauf wurde der Rückstand in den früher beschriebenen Salzsäureapparat gebracht (§ 54. Anm.). Nach einstündigem Stehen war die Umwandlung in das Chlorhydrür noch nicht vollendet, nach 6 Stunden erhielt ich durch Wägung 0,5516 Grm. Nicotinchlorhydrür, nach weiterem 24 stündigen Stehen über Schwefelsäure betrug das Gewicht desselben 0,5345 Grm. Später wurde die erlangte Salzsäureverbindung in Wasser gelöst und das Chlor derselben als Chlorsilber gefällt. Letzteres wog 0,5578 Grm. = 0,3149 Grm. Nicotin.

Bei schnellem Verdunsten von Aetherlösungen des Nicotins bei Zimmertemperatur ist der Verlust äusserst gering. Aber Aether würde beim Ausschütteln wieder fremde Stoffe den wässrigen Auszügen fortnehmen können, welche die spätere Nicotinbestimmung ungenau machen würden.

Ich habe 0,3432 Grm. Nicotin in 5 CC Aether gelöst und den Aether wiederum bei 20° C abdunsten lassen, was innerhalb 15 Minuten geschehen war. Der Rückstand erhöhte im Salzsäureapparate sein Gewicht auf 0,5819 Grm. (nach 24 stündigem Stehen über Schwefelsäure gewogen), sein Gehalt an Chlor entsprach 0,6203 Grm. Chlorsilber = 0,3500 Grm. Nicotin. Dieser Versuch beweist auch, dass das über Schwefelsäure aufbewahrte Nicotinchlorhydrat nicht wasserfrei ist. Wäre letzteres der Fall, so hätten nach dem Stehen über Schwefelsäure nicht 0,5819 Grm. sondern 0,4978 Grm. vorhanden sein müssen. Die Verbindung scheint $C^{10} H^{16} N^2Cl^2 + 2 H^2 O$ zusammengesetzt zu sein.

§ 67. Ein berechtigter Einwand ist, wie auch neuerdings Kosutány behauptet, gegen die Methode Schlössing's zu erheben [1]), bei welcher durch den zerkleinerten Taback Aether- und Ammoniakdampf getrieben, der Aether in Gemeinschaft mit Nicotin und Ammoniak condensirt, endlich Aether und Ammoniak abgedunstet

1) Anal. de Chim. et de Phys. T. 19, p. 230 (1847).

werden soll, um zum Schluss das zurückgebliebene Nicotin mit Schwefelsäure titriren zu können. Man erhält zu hohe Werthe, weil beim Nicotin Ammoniak zurückbleibt.

§ 68. Die Destillation des Nicotins, welche obige und eine von Wittstein und Brandl empfohlene Methode vorschreiben [1]), wird nicht ohne Einbusse an Alkaloid möglich sein. Man soll den Taback mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausziehen, den Auszug mit Kalilauge übersättigen, $^3/_4$ der Mischung abdestilliren und das Destillat mit titrirter Schwefelsäure, deren verbrauchtes Quantum man sich genau merkt, sättigen. Man erhält so eine Lösung von Ammonium- u. Nicotinsulfat, die man austrocknet und aus deren Rückstand man das letztere durch Alkohol extrahirt. Im ungelöst bleibenden Antheile wird die Schwefelsäure mittelst Baryt gewichtsanalytisch festgestellt. Aus einer Vergleichung dieser mit der Gesammtmenge der zum Titriren verbrauchten Säure findet man diejenige Menge derselben, welche an Nicotin gebunden war und damit die Grundlage zur Berechnung des letzteren.

§ 69. Dagegen behauptet Kosutány in folgender Weise zu befriedigenden Resultaten gelangt zu sein. 25 Grm. des zerkleinerten Tabaks wurden mit Kalkmilch versetzt und nach Entfernung des Ammoniaks, (wie das erreicht wurde ist nicht mitgetheilt) auf einem Filter mit kaltem Wasser vollkommen erschöpft. Aus dem Filtrate wurde durch dreimaliges Ausschütteln mit je 20—25 Volumprocenten Petroleumaether das Alkaloid fortgenommen, die geklärten Ausschüttelungen zweimal mit einer gemessenen Menge titrirter Schwefelsäure behandelt, bis an diese das Alkaloid abgegeben war und endlich durch Rücktitriren der Säure mit Barythydrat das Nicotin ermittelt.

K. führt folgenden analytischen Beleg an. „25 Grm. eines Puszta Sz.-Tornyaer Tabaks wurden, wie oben beschrieben, behandelt:

„Der erste Aetherauszug mit 15 C. C. Schwefelsäure geschüttelt und mit Barythydrat titrirt, verlangte 7,2 C. C. Baryt. 15,8685 — 7,2 = 8,6685 Baryt. Es wurde hiernach die 8,6685 C. C. Barythydrat entsprechende Schwefelsäure gebunden, weil 1 C. C. H_2SO_4 = 1,0579 C. C. Barythydrat."

„Der zweite Auszug wurde mit 10 CC Schwefelsäure geschüttelt und letztere sammt Waschwasser auf 200 CC verdünnt. 50 CC

1) Vierteljahresschr. f. pr. Pharm. B. 11 p. 351 u. B. 13 p, 322.

der so verdünnten Lösung verlangten 2,57 CC Barythydrat zur Neutralisation. 2,57 × 4 = also 10,28 CC Barythydrat statt 10,57."

„Der dritte Auszug wurde mit 6 CC Säure geschüttelt, und letztere auf 100 CC verdünnt. Davon verlangten 50 CC 3,07 CC Barythydrat, im Ganzen 6,14 statt 6,34 CC."

„Hieraus wird ersichtlich, wie vollkommen das Nicotin der alkalischen Lösung schon mittelst einmaligem Schütteln durch den Petroleum-Aether entzogen wird."

„Die vereinigten Aether wurden dann noch einmal mit 10 CC Schwefelsäure geschüttelt und titrirt; sie verlangten 10,40 Barythydrat zur Sättigung, statt 10,57 CC."

Die hier angeführten Belege sollen beweisen, dass es vollkommen hinreicht, den Tabak dreimal mit Petr. auszuschütteln, um demselben alles Nicotin zu entziehen; ferner, dass das durch Petr. aufgenommene Nicotin von der Schwefelsäure schon das erstemal vollständig gebunden wird.

K. fand in 24 Proben ungarischer Tabake nach seiner Methode zwischen 0,1686 % und 3,738 % vom Gewichte der Trockensubstanz an Nicotin.

Wenn ich bei obiger Methode etwas auszusetzen hätte, so ist es das zuvorige Entfernen des Ammoniaks aus dem mit Kalkmilch versetzten Blätterbrei. Wie ich glaube, können, selbst wenn das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur abdunstet, Spuren von Alkaloid verloren werden. Es ist nach meiner Ansicht nicht nöthig, das Ammoniak so fortzuschaffen, weil es nicht in den Petroleumaether übergeht, oder wenn Spuren demselben anhängen sollten, diese durch einmaliges Waschen mit reinem Wasser sich völlig beseitigen lassen.

VIII.

Guaranna und andere Caffeïn haltende Droguen.

§ 70. Die Werthbestimmung der Guaranna basirt man am besten auf eine Ermittelung des in ihr vorhandenen Caffeïns, zu dessen qualitativem Nachweis es genügt wässrige (auch sauer

reagirende) Auszüge der fraglichen Substanzen mit Benzin oder Chloroform auszuschütteln und den Rückstand nach Verdunsten des abgehobenen Benzins, der meistens krystallinisch sein wird, der Murexidprobe zu unterwerfen. Chlorwasser löst Caffeïn, diese Solution hinterlässt nach dem Verdunsten braunrothen Rückstand, der mit wenig Ammoniak prachtvoll purpurfarben wird. Zur Unterscheidung vom Theobromin, welches in letzterer Reaction mit dem Caffeïn übereinkommt, genügt der Umstand, dass sich jenes nicht durch Benzin ausschütteln lässt.

§ 71. Wie bei den Theeblättern wird die quantitative Bestimmung des Caffeïns auch bei der Guaranna zweckmässig nach einer Methode ausgeführt, deren Grundzüge von Mulder [1]) herrühren und deren praktische Verwendung durch in meinem Laboratorium unternommene Arbeiten Würthner's [2]) und Weyrichs [3]) festgestellt worden ist. Man erschöpft die Guaranna, von welcher man 5 Grm. gebraucht, mit destillirtem Wasser bei 100°, filtrirt die Auszüge und verdunstet dieselben unter Zusatz von cc. 2 Grm. gebrannter Magnesia und 5 Grm. Glaspulver bis zur Trockenheit. Den fein gepulverten Rückstand bringt man in eine Flasche und übergiesst mit 60 CC Aether, mit dem man 24 Stunden lang macerirt, dann filtrirt. Die Extraction wird mit gleichen Aethermengen noch 3—4mal wiederholt, so lange etwas von ihnen aufgenommen wird und die vereinigten Aetherauszüge werden später in einer zuvor tarirten Kochflasche der Destillation unterworfen. Endlich wird die Kochflasche mit dem hinterbliebenen, meistens völlig farblosen und krystallisirten Alkaloide bei 100° so lange getrocknet, bis sie keinen weiteren Gewichtsverlust erfährt. Die Zunahme ihres Gewichtes entspricht, da die Base unter diesen Umständen wasserfrei hinterbleibt, dem Quantum vorhandenen Caffeïns. Wesentliche Bedingung zum Gelingen des Versuches ist, dass man mit dem Aether nicht spart, weil bekanntlich das Caffeïn in diesem nicht leichtlöslich ist. Die Erschöpfung kann, wie Würthner bewiesen hat, vollständig erreicht werden. Mit Aether behandelte Masse giebt, wenn richtig operirt wurde, an Chloroform nichts mehr ab. Statt des Aethers kann man auch Chloroform anwenden, mittelst dessen die Erschöpfung des

---

1) Annal. d. Phys. u. Chem. B. 43 p. 162.
2) Pharm. Zeitschr. f. Russland Jg. 1872 B. 11 p. 711.
3) „Ein Beitrag zur Chemie des Thees u. Kaffees". Dissert. Dorpat 1872.

Rückstandes leichter erreicht, aber meistens nicht voll so reines Caffeïn isolirt wird. Sehr zweckmässig fand ich ein Gemenge von 1 Th. Chloroform mit 3 Th. Aether. Eine Zugabe von Schwefel- oder Phosphorsäure zum Wasser bei der Extraction des Guaranna ist nicht nöthig, schadet sogar bei dieser noch mehr wie beim Thee [1]), weil sie die Gerbsäure spaltet und aus dieser ein in Aetherchloroform lösliches Zersetzungsproduct liefert. Ich fand bei 2 Parallelversuchen mit je 10 Grm. Guaranna, bei deren erstem reines und bei deren letzterem phosphorsäurehaltiges Wasser benutzt waren, resp. 0,1565 Grm. eines völlig farblosen schön krystallisirten Caffeïns [2]) und 0,4024 Grm. eines braunen harzigen Rückstandes ohne Anzeichen von Krystallisation.

§ 72. Die neuerdings häufiger gebrauchte Guaranna-Essenz kann man direct unter Zusatz von Wasser und Magnesia austrocknen und dann die Aetherbehandlung vornehmen.

§ 73. Obige Methode empfehle ich zur Untersuchung der Theeblätter, des Maté oder Paraguay-Thees, des Capthees, der Kaffeebohnen und des Extractum Coffeae spirituosum, welches noch mitunter im Gebrauch ist.

Bei ersteren drei Droguen wird die Digestion mit Wasser (der man 5—15 Grm. unterwirft) wie die der Guaranna bei 100° ausgeführt, desgl. beim Extractum Coffeae, von welchem 5 Grm. in Arbeit zu nehmen sind. Bei Untersuchung der Kaffeebohnen haben Weyrich und ich es als nothwendig erkannt, die zuvor bei 100° getrockneten Samen möglichst fein zu pulvern und längere Zeit mit Wasser auszukochen, was solange mit immer neuen Wassermengen wiederholt wird, als diese noch etwas aufnehmen. Die Decocte des Kaffees colirt man durch feine Leinwand, die Auszüge der übrigen genannten Substanzen filtriren ganz gut (höchstens machen einige

---

1) Als Herr Würthner bei 3 Vers. mit je 0,183 Grm. wasserfreiem Caffeïn einmal mit reinem, dann mit schwefelsäurehaltigem und endlich mit phosphorsäurehaltigem Wasser experimentirte, erhielt er nach obiger Methode resp. 0,181 Grm., 0,180 Grm., 0,181 Grm. wieder. Kocht man längere Zeit mit saurem Wasser, dann hat man Verlust an Alkaloid. Würthner erhielt so aus einer Theesorte mit reinem Wasser 1,53%, mit phosphorsäurehaltigem 1,46%, mit schwefelsäurehaltigem 1,269.

2) Es kommen aber auch caffeïnreichere Sorten vor. Stenhouse fand z. B. früher in einer Sorte gegen 5%, Würthner dagegen in einer Sorte wie sie vor einigen Jahren im Handel war nur 1,1%. Aus dem Capthee schied Letzterer 0,13%, aus einer Sorte Maté 0,8% Alkaloid ab.

Sorten grünen Thees, die schleimreich sind — wahrscheinlich weil ihnen ein fremder Zusatz gemacht worden — eine Ausnahme).

§ 74. Den feingepulverten Thee nach Lieventhal[1]) direct mit siedendem Chloroform zu behandeln und aus dem Rückstand des verdunsteten Chloroformauszuges das Caffeïn mit Wasser zu extrahiren, um den nach Abdunsten des Wasserextractes bleibenden Rückstand zu wägen, ist, wie Würthner gezeigt hat, unzulässig, weil dabei kaum die Hälfte des Caffeïns erlangt wird.

§ 75. Auch die von Claus empfohlene Methode[2]) halte ich selbst für Thee nicht für so gut, wie die in § 71 vorgeführte. Er zieht direct mit Aether aus, schüttelt diesen Auszug mit schwefelsäurehaltigem Wasser, verdunstet das abgehobene Wasser unter Zusatz von gebrannter Magnesia[3]) bis zur Trockne und erschöpft wieder mit Aether. Der Rückstand letzteren Auszuges wird als Caffeïn gewogen. Ich habe gegen dieses Verfahren einzuwenden, dass 1) die directe Behandlung der Blätter etc. mit Aether schwerlich alles Caffeïn in Lösung bringt, und dass beim Schütteln des Aetherauszuges mit angesäuertem Wasser nicht alles Caffein in das letztere überwandert.

§ 76. Das Zöllner'sche Untersuchungsverfahren[4]) hat Weyrich einer Controle unterworfen. Z. lässt mit nur wenig diluirter Schwefelsäure den gepulverten Thee erwärmen. Später wird mit Wasser verdünnt, mit Bleioxydhydrat neutralisirt und ausgetrocknet. Der gepulverte Trockenrückstand wird mit Alkohol von 85 % Tr. erschöpft. Nachdem auch dieser Auszug wieder zur Trockene gebracht worden, wird mit Aether (oder Chloroform) das Caffeïn aufgenommen. Im Alkaloidrückstand, welchen Weyrich erhielt, war durchaus nicht reines Caffeïn (kaum $^1/_3$ vom Gesammtgewicht) und auch durch Wasser wurde aus demselben die Base noch nicht genügend rein erhalten.

§ 77. Ueber die von Peligot[5]) empfohlene Methode der Theeuntersuchung hat schon Claus ungünstig geurtheilt und auch Weyrich hat mittelst derselben keine recht brauchbaren Resultate

---

1) Pharm. Ztschr. f. Russland Jg. 1872 B. 11 p. 369.

2) Ibidem Jg. 1862 B. 1 p. 357 u. p. 565.

3) Schon Claus hat bewiesen, dass der Einwand Peligot's, Caffeïn werde durch Einwirkung gebrannter Magnesia zersetzt, unbegründet ist.

4) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 158 p. 180.

5) Annal. d. Chem. et de Phys. (III.) T. 11 p. 129.

erhalten. Sie lässt das Infus des Thees mit basischem Bleiacetat und etwas Ammoniak ausfällen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschuss befreien und verdunstet dann bis auf eine geringe Menge Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten ein Theil des Caffeïns krystallisirt. Der in der Mutterlauge bleibende Rest des Alkaloides soll mit Tannin titrirt werden. Das Krystallisiren ist nur ausführbar, wenn man grössere Mengen Thees der Bearbeitung unterworfen hatte. Beim Titriren mit Gerbsäure scheint aber nicht allein das Caffein, sondern auch noch fremde Substanz niedergeschlagen zu werden, oder es müsste der Wirkungswerth der Gerbsäure in solchen Auszügen ein andrer sein, wie in den wässrigen Lösungen von Caffeïn. Herr Weyrich fand in einer Theesorte, deren wahrer Gehalt 1,53 % betrug, nach Peligot 2,256 % Caffeïn.

§ 78. Uebrigens wird beim Thee und Kaffee eine Alkaloidbestimmung nur den Beweis einer Verfälschung mit bereits erschöpfter oder fremder Substanz liefern, nicht aber gestatten, eine bessere von einer schlechteren Sorte sicher zu unterscheiden. Ich habe mit Herrn Weyrich eine grössere Anzahl Thee- und Kaffeesorten von sehr verschiedener Güte untersucht, aber wir haben keine derartigen Differenzen im Alkaloidgehalte gefunden, dass man sie in dieser Beziehung verwerthen könnte. Auch die Aschenuntersuchung, die Bestimmung des Kali-, des Phosphorsäuregehaltes, der in Wasser löslichen Substanz etc. fanden wir nur geeignet, um mittelst ihrer gröbere Verfälschungen zu constatiren.

Um einen Einblick in diese Verhältnisse möglich zu machen, will ich die Zusammensetzung verschiedener Theesorten des russischen Handels, die theils von Weyrich und theils von mir analysirt sind, tabellarisch zusammenstellen. (Siehe Tabelle I.)

In einer zweiten Tabelle stelle ich Analysen verschiedener Theesorten des russischen Handels und solcher, welche über England bezogen sind, zusammen. (Siehe Tabelle II.)

Die Preise der ersten Tabelle beziehen sich auf ein Pfund russ. Gewicht und galten 1872 für Moskau.

Desgleichen lasse ich eine Tabelle über die Zusammensetzung verschiedener Kaffeesorten folgen. Die denselben beigesetzten Preise waren im Juni 1869 für sie in London und Amsterdam berechnet. (Siehe Tabelle III.)

As be the san im u Th	
1.	
1.	
1.	
1,	
1.	
1,	
1,	
1,	
2,	
2,	
2,	
2,	
1,	
1,	
2,	
1,	
1	
1,	
1,	
1,	
1,	
1,4	2

Tabelle II.

Theesorten.	Wassergehalt.	Theïngehalt.	In Wasser unlösliche Bestandtheile.	In Wasser lösliche Bestandtheile.	Aschenbestandtheile des Thees.	Aschenbestandtheile des im Wasser unlösl. Theiles.
Blumen-Thee						
Kiachta	7,4 %	2,9 %	58,7 %	33,9 %	5,1 %	2,2 %
Canton	5,8	2,6	58,3	35,9	6,2	2,4
Schwarzer Thee						
Kiachta	6,5	2,5	63,1	30,4	6,5	2,4
Canton	6,0	2,2	61,4	32,0	6,7	2,8
Grüner Thee						
Kiachta	6,3	1,6	62,5	31,2	5,8	2,5
Canton	6,4	1,9	56,3	37,3	6,9	2,4
Gelber Thee						
Kiachta	5,8	1,9	59,2	35,0	5,3	2,3
Canton	6,1	1,8	49,3	44,6	5,7	2,1

Tabelle III.

Kaffeesorten.	Preis für 50 Kilogramm in Thalern.	Caffeïngehalt.	Aschenbestandtheile.	Kaligehalt des Kaffees.	Kaligehalt der Asche.	Phosphorsäuregehalt des Kaffees.	Phosphorsäuregehalt der Asche.
		pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
1. Braun Preanger	55,250	0,71	4,80			0,42	8,89
2. Feinster gelber abgelagerter Mocca	49,054	0,64	4,06	2,13	52,66	0,42	10,45
3. Gelber Menado	46,500	1,22	4,03			0,39	9,27
4. Blauer do.	42,000	1,38	4,11			0,36	8,05
5. Alexandria Mocca	41,507	0,84	4,19			0,44	9,21
6. Feinster Plantagen-Jamaica	40,507	1,43	3,83	1,87	50,99	0,31	8,18
7. 1ste Sorte Surinam, Art Java	40,250	1,78	4,39			0,56	12,17
8. Preanger	40,000	0,93	4,36			0,35	8,05
9. 2te Sorte Surinam, Art Java	39,000	1,04	4,77			0,33	6,90
10. Perl Plantagen-Ceylon . . .	35,847	0,78	4,02			0,31	7,74
11. Gelber Java	34,250	0,88	4,31			0,28	6,64
12. Westindischer, Art Java. . .	33,250	1,22	4,21			0,32	7,60
13. Myssore	30,186	1,23	4,20	2,12	55,26	0,31	7,51
14. Malabar	30,186	0,88	4,27			0,60	14,23
15. Grauer Java	29,000	2,21	4,01			0,41	10,21
16. Costa Rica	27,922	1,18	4,94			0,46	9,30
17. Kleinbohniger Plantagen-Ceylon	26,414	1,53	4,00			0,27	6,75
18. Washed Rio	26,414	1,14	4,53			0,51	11,44
19. Perl Native Ceylon	25,659	1,14	4,65			0,72	15,56
20. 1ste Sorte Native Ceylon . .	24,527	0,87	4,65			0,41	8,98
21. 2te do. do. do. . .	23,395	1,54	4,80			0,44	9,23
22. Afrikanischer Mocca	22,640	0,70	4,70	2,80	64,61	0,38	8,28
23. Jamaica Feldkaffee	21,885	0,67	4,82	2,83	58,81	0,42	8,78
24. 3te Sorte Native Ceylon . .	21,131	1,59	4,87	2,60	58,66	0,40	8,40
25. Santos	18,867	1,46	4,81	2,67	55,63	0,48	10,07

IX.

Semina Strychni und Ignatii und deren Präparate.

§ 79. Bei einer Werthbestimmung der Strychnos- und Ignatiussamen und der aus ihnen bereiteten galenischen Heilmittel hat man sich an die beiden vorhandenen Alkaloide: Strychnin und Brucin zu halten, welche bei den Brechnüssen ziemlich in gleicher Menge vorliegen, während in dem Ignatiussamen das Strychnin bedeutend überwiegt.

§ 80. Die Abscheidung des Strychnins und Brucins aus Mischungen geschieht genau in der beim Aconitin (§ 2) angegebenen Weise. Waren sie gemeinschaftlich vorhanden, was bei den Compositionen aus Krähenaugen stets der Fall sein wird, so wird man sie auch mit einander gewinnen. Man wird dann bei Verdunstung der Benzinausschüttelungen bemerken, dass sich das Strychnin etwas früher als Brucin und zwar krystallinisch ausscheidet, während Brucin meist amorph hinterbleibt. In solchen Mischungen von Strychnin und Brucin kann man die massgebenden Reactionen für sie ohne zuvorige Trennung ausführen. Man löst den Alkaloidrückstand in möglichst reinem Schwefelsäuretrihydrat, setzt zu der Lösung, welche bei reinen Alkaloiden farblos sein muss, einen Tropfen Salpetersäure hinzu und sieht sofort die rothe, schnell in Orange und Gelb übergehende Farbenreaction des Brucins eintreten. Setzt man dann, nachdem die Säuremischung gelb geworden, Kaliumbichromat oder Ceroxyd zu derselben, so zeigt sich die characteristische Blaufärbung, durch welche sich Strychnin auszeichnet. Gemenge von 0,02 Milligr. Strychnin und ebensoviel Brucin gaben die Reactionen befriedigend und dieser entsprechen cc. zwei Milligramm Brechnusspulver.

§ 81. Dass auch diese Alkaloide und namentlich das Strychnin, wenn jedes derselben einzeln vorhanden ist, sich mittelst Kaliumquecksilberjodid feststellen lassen, habe ich bereits vor 8 Jahren bewiesen [1]). Ich konnte damals auch bestätigen, dass, wie Mayer

1) Pharm. Ztschr. f. Russland Jg. 1866 B. 4 p. 233.

es angiebt, das Reagens $^1/_{20000}$ Aeq. Strychnin und $^1/_{20000}$ Aeq. Brucin, demnach je 1 CC resp. 0,0167 Grm. Strychnin, 0,0197 Grm. wasserfreien und 0,0233 Grm. wasserhaltigen Brucins fällt. Das Ende des Versuches liess sich bei beiden Alkaloiden gut finden, weil der Niederschlag sich schnell absetzt und man leicht einen klaren Tropfen der Flüssigkeit herausnehmen kann, wenn man dies mit einem zuvor starkgeriebenen Glasstab, der den Niederschlag abstösst, ausführt. Bei späteren Versuchen stellte sich heraus, dass der Wirkungswerth des Strychnins auch bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure derselbe bleibt, während bei Anwesenheit derselben das Quecksilber weniger Brucin als in neutralen Solutionen anzeigt. Ich führe hier aus einer grösseren Zahl ausgeführter Titrirungen nur einige an.

Lösung von 0,628 Grm. Strychnin in 100 CC schwefelsäurehaltigem Wasser.

I. 10 CC mit 5 CC conc. Chlorkaliumlösung = 3,75 CC M. L. berechnet 0,0626 Grm. Strychnin.

II. 10 CC mit 5 CC conc. Chlorkaliumlösung = 3,75 CC M. L.

Lösung von 0,4555 neutralem Brucinsulfat in 100 CC Wasser.

I. 10 CC = 1,65 CC M. L. (berechnet 0,0417 Grm. Brucinsulfat).

II. 15 CC mit 25 CC Wasser verdünnt = 2,80 CC (berechnet 0,0721 Grm. anstatt 0,0682 Grm. Sulfat).

III. 15 CC mit 25 CC Wasser = 2,85 CC (berechnet 0,0721 Grm. anstatt 0,0682 Grm. Sulfat).

IV. 10 CC mit 20 CC Wasser. Filtrirte selbst bei Ueberschuss des Reagens trübe.

V. 10 CC mit 10 CC Wasser und 5 Tropfen verd. Schwefelsäure = 2,45 CC M. L. (0,0619 Grm. Sulfat).

VI. 10 CC mit 10 CC verd. Chlorkaliumlösung (1 : 20) und 5 Tropfen verd. Schwefelsäure = 2,4 CC. M. L. (0,0607 Grm. Sulfat).

Lösung von 0,6933 Grm. Brucin in Wasser mit wenig überschüssiger Schwefelsäure.

VII. 10 CC mit 5 CC conc. KCl Lösung = 3,5 CC (berechnet 0,0689 Grm. Brucin).

VIII. 10 CC mit 5 CC conc. KCl Lösung = 3,55 CC.

IX. 10 CC „ 5 CC „ „ = 3,5 CC.

§ 82. Nicht befriedigend fielen meine ersten Versuche aus, als ich eine summarische Bestimmung der beiden Alkaloide mit

Quecksilberlösung ausführte. Der Verbrauch an letzterer war, wenigstens wenn ich obige Tüpfelprobe anwandte, ein anderer als wenn jedes Alkaloid für sich untersucht wurde. Ich konnte auch mitunter, wenn die Flüssigkeit durch Kaliumquecksilberjodid noch einen Niederschlag gab, bereits mit Brucin oder Strychnin einen solchen erlangen.

A. Versuche mit einer Lösung neutralen Brucinsulfates 0,4555 Grm. in 100 CC Wasser und einer Lösung von 0,1367 Grm. Strychnin in 50 CC Wasser und überschüssiger Schwefelsäure.

I. 10 CC Brucinlösung, 25 CC Strychninlösung verbrauchten 6,5 CC. Die Alkaloide verlangen nach der Rechnung 5,89 CC.

II. Ebenso = 6,55 CC M. L.

B. Versuche mit säurereicheren Lösungen.

Lösung von 0,628 Grm. Strychnin in 100 CC schwefelsäurehaltigem Wasser, Lösung von 0,6933 Grm. Brucin in 100 CC schwefelsäurehaltigem Wasser, beide mit überschüssiger Säure.

III. 10 CC Brucinlösung, 10 CC Strychninlösung, 10 CC conc. Chlorkaliumsolution. Verbrauch 8,05 CC M. L. (statt 7,26 CC).

IV. Ebenso Verbrauch 8,0 CC M. L. Bei beiden Versuchen wurde das Ende durch die Tüpfelprobe mit einem Tropfen herausgenommener Flüssigkeit festgestellt.

V. Ebenso Verbrauch 7,25 CC. Es wurden einige CC der Flüssigkeit abfiltrirt und in dieser mit einem Tropfen M. L. reagirt. Letztere gab keinen, Strychnin und Brucinlösung starken Niederschlag.

VI. Ebenso Verbrauch 7,0 CC. In einigen CC Filtrat gab M. L. keinen Niederschlag, als aber der Zusatz von Quecksilberlösung auf 7,2 CC und 7,3 CC erhöht wurde, wurde das Filtrat wieder mit M. L. getrübt.

VII. 5 CC Brucinlösung, 10 CC Strychninlösung, 10 CC conc. KClösung. Verbrauch 4,9 CC M. L. (Die Rechnung verlangt 5,5). M. L. veranlasst keinen, Strychnin starken Niederschlag.

VIII. 10 CC Brucinlösung 5 CC Strychninlösung, 10 CC conc. KCl Lösung. Bei 4,9 CC ML trübt sich das Filtrat sowohl mit Kaliumquecksilberjodid wie mit Strychninlösung, bei 5,5 CC trübt M. L. ersteres nicht mehr, bei 5,8 ebenfalls nicht, in beiden Fällen aber Strychnin. Die Rechnung hatte 5,39 CC verlangt.

§ 83. Aus obigem Grunde entschloss ich mich eine gewichtsanalytische Untersuchung vorzunehmen, welche ich in folgender Weise ausgeführt habe.

15—30 Grm. der geraspelten oder möglichst verkleinerten

Krähenaugen werden 3 mal mit je 150—300 CC. schwefelsäurehaltigen Wassers scharf ausgekocht und jede Abkochung colirt und gut abgepresst. Wenn richtig gearbeitet worden, muss der zuletzt bleibende unlösliche Rückstand fast geschmacklos sein. Die vereinigten Colaturen werden im Wasserbade zur Honigconsistenz verdunstet, nachdem die in ihnen vorhandene Säure mit Magnesia neutralisirt worden. Dem Rückstande wird 2,4 Raumth. Alkohol von 90 % — 92 % Tr. zugesetzt, zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt, der Rückstand so lange nöthig mit siedendem Weingeist von 65 % Tr. nachgewaschen. Von den alkoholischen Auszügen ist der Weingeist abzudestilliren, ihr wässriger Rückstand wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und mit Benzin zur Beseitigung fremder Stoffe ausgeschüttelt, so lange dieses noch etwas aufnimmt. Endlich werden in der wässrigen Alkaloidlösung durch Magnesia das Strychnin und Brucin in Freiheit gesetzt und durch reines Benzin ausgeschüttelt. In der Regel musste 3—4 mal neues Benzin, im Ganzen cc. 100—200 CC. desselben angewandt worden. Die abgetrennten und mit Wasser gewaschenen Benzinlösungen wurden endlich in einem tarirten Kochfläschchen destillirt, vom Rückstande der Rest des Benzins durch einen warmen Luftstrom verjagt und die Alkaloide, wenn dies erreicht war, gewogen [1]).

In derselben Weise wurde bei der Untersuchung des Ignatiussamen verfahren. Die Methode habe ich später nach verschiedenen Seiten hin modificirt. So lasse ich jetzt die wässrigen Brechnussauszüge vor dem Eindampfen nur mit soviel Magnesia versetzen, dass ein Theil der freien Säure gebunden wird, aber immer noch deutlich saure Reaction bleibt und lasse ferner auch wohl beim Ausschütteln der (mit Ammoniak) alkalisch gemachten Lösung das Benzin durch Chloroform, welches die beiden Alkaloide leichter löst, ersetzen [2]). Die Wägung des Chloroformrückstandes ergiebt auch hier die Summe der beiden Alkaloide.

I. 0,50 Grm. Strychnin mit 30 Grm. getrocknetem und gepulvertem Schwarzbrod gemengt, lieferten 0,493 Grm. Alkaloidrückstand, II. ebensoviel Brucin in ähnlicher Mischung 0,496 Grm., III. 0,30

1) Das Verfahren schliesst sich also an das von mir zum gerichtlich-chemischen Nachweis der Alkaloide aufgestellte an.

2) 100 Theile Benzin lösen nach meinen Bestimmungen 0,607 Theile krystallisirtes Strychnin und 1,66 % Brucin, 100 Th. Chloroform nach Schlimpert 84,3 % Strychnin und 14,44 % Brucin.

Grm. Strychnin und ebensoviel Brucin mit Schwarzbrodpulver gemengt und bearbeitet, ergaben 0,602 Grm. Rückstand. Von geraspelten Krähenaugen erhielt ich

I,	aus 30	Grm.	derselben	0,6997	Grm.	= 2,33 %.
II,	„ 30	„	„	0,6865	„	= 2,29 %.
III,	„ 15	„	„	0,3629	„	= 2,42 %.
IV,	„ 15	„	„	0,3551	„	= 2,37 %.

Herr Provisor Grahe gewann in derselben Weise

V, aus 30 Grm. einer anderen Sorte derselben 0,8656 Grm. = 2,88 %.

VI, aus 30 Grm. einer anderen Sorte derselben 0,8577 Grm. = 2,86 %.

VII, aus 25 Grm. nicht geraspelten Krähenaugen schied Herr Provisor Karing 0,413 Grm. Alkaloidgemenge ab = 1,65 %.

§ 84. Die Trennung und Einzelbestimmung der beiden Basen habe ich auf verschiedenen Wegen zu erreichen gesucht, leider mit nicht völlig befriedigendem Erfolg. Dasjenige Trennungsverfahren, welches ich zuerst anwandte, ging von der ungleichen Fällbarkeit des Strychnins und Brucins mit überschüssigem Ammoniak aus. Der Alkaloidrückstand wurde wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit gemengt und der sich schnell ausscheidende Strychninniederschlag auf tarirtem Filter abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

I. 0,4301 Grm. Strychnin, die nach dem Ausschütteln mit Benzin 0,4291 Grm. wiederergeben hatten, lieferten nach der Ammoniakfällung 0,4315 Grm.

II. 0,4556 Grm. käuflichen Brucins, welche beim Ausschütteln mit Benzin 0,4670 Grm. Rückstand ergeben hatten, lieferten als Ammoniakniederschlag 0,0466 Grm. Das Brucin wurde später aus dem ammoniakalischen Filtrate durch Benzin oder Chloroform ausgeschüttelt.

III. Aus 30 Grm. Nuces vomicae raspatae wurden in dieser Art 0,6997 Grm. Alkaloidrückstand erhalten, welche sich in 0,3562 Grm. Strychnin (= 1,187 %) und 0,3435 Grm. Brucin (= 1,145 %) zerlegen liessen.

Bei späteren Controleuntersuchungen wurden häufiger weit

weniger günstige Resultate erlangt[1]), wesshalb ich dies Verfahren nicht weiter empfehlen kann.

§ 85. Ein anderes von mir versuchtes Trennungsverfahren stützte sich auf die grössere Leichtlöslichkeit des Brucins in Benzin und die Thatsache, dass es mit diesem übersättigte Lösungen giebt. Das Abdunsten der Benzinausschüttelungen wurde nicht ganz bis zur Trockne ausgeführt, sondern bis sich der grössere Theil des Strychnins krystallinisch ausgeschieden hatte. Es wurde dann abgekühlt, das Benzin, welches noch fast die ganze Menge des Brucins gelöst hielt, abgegossen, die Strychninkrystalle wurden schnell mit etwas Benzin abgespült, getrocknet und gewogen. Das abgegossene und zum Nachwaschen gebrauchte Benzin wurde gemessen oder gewogen und für jeden CC 0,00683 Grm. für jeden Grm. 0,00806 Grm. Strychnin in Rechnung gebracht[2]).

I. Aus 0,30 Grm. Brucin und ebensoviel Strychnin erhielt ich (v. oben) 0,602 Grm. Alkaloidrückstand, der in 0,288 Grm. Strychnin und 0,310 Grm. Brucin zerlegt wurde.

II. Aus 30 Grm. Strychnossamen erhielt ich 0,3502 Grm. Strychnin (= 1,167 %) und 0,3563 Grm. Brucin (= 1,121 %).

Auch dieses Verfahren kann nicht als völlig exact gelten.

Die von Wittstein befürwortete Trennung des Strychnins und Brucins[3]) auf Grundlage der ungleichen Löslichkeit ihrer Oxalate in Weingeist, dürfte sich auch eher für Arbeiten im grösseren Massstabe eignen. Wohl aber kann man mit absolutem Alkohol, welcher Strychnin nicht, Brucin leicht löst eine Sonderung ausführen, vorausgesetzt, dass man Strychnin und Brucin gemeinschaftlich durch Ammoniak gefällt hatte, dann nach längerem Stehen, nachdem der Ammoniaküberschuss grösstentheils abgedunstet worden, filtrirt und den getrockneten Niederschlag mit möglichst entwässertem Alkohol behandelt. Das im Filtrate vom Ammoniakniederschlage etwa zurückgebliebene Brucin wird durch Benzin oder Chloroform ausgeschüttelt.

---

1) Vergl. „Ermittelung der Gifte“ p. 259.

2) Diese Zahlen wurden dadurch gefunden, dass ich eine bekannte Menge kaltgesättigter Brucinlösung auf eine gewogene Menge Strychnin bei Zimmertemperatur wirken liess, später filtrirte und den Gewichtsverlust der letzteren feststellte.

3) Vierteljahresschr. f. pract. Pharm. B. 8 p. 409.

Aus einer Mischung von 0,3 Grm. Strychnin und 0,3 Grm. Brucin wurden in dieser Weise wiedererhalten 0,271 Grm. Strychnin und 0,293 Grm. Brucin.

§ 86. Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, dass die bereits in § 82 angedeutete indirecte Bestimmung des Brucins und Strychnins nebeneinander durch Titriren nicht gut ausführbar sei, so lange freie Säure vorhanden, habe ich versucht meinen Zweck zu erreichen bei Abwesenheit der letzteren.

1 Grm. krystallisirtes Brucinsulfat (mit 12 % Wasser) und 1 Grm. Strychninsulfat (mit 13,5 % Krystallwasser) wurden in 100 CC Wasser gelöst und mit dieser Lösung folgende Titrirungen vorgenommen.

I. 10 CC der Brucinlösung gemischt mit 10 CC Wasser und 2 CC conc. Chlorkaliumsolution brauchten beim Titriren 3,8 CC M. L. = 0,0961 Grm. Brucinsulfat.

II. 10 CC der Strychninlösung in ähnlicher Mischung brauchten 4,6 CC M. L. = 0,1026 Grm. Strychninsulfat.

III. Analoge Mischung mit 10 CC Brucin- und 10 CC Strychninsolution brauchte 8,5 CC M. L. (8,35 CC waren noch zu wenig).

IV. Ebenso 8,45 CC M. L. (8,35 CC noch zu wenig). Die Rechnung verlangt 8,44 CC.

In 10 CC der Strychninsulfatlösung sind 0,0749 Grm. Strychnin, in ebensoviel der Brucinsulfatlösung 0,0778 Grm. Brucin vorhanden, in Summa 0,1527 Grm. Alkaloid titrirt worden. Wäre letzteres reines Strychnin gewesen, so hätten es 9,14 CC M. L., ebensoviel Brucin hätte 7,75 CC zur Sättigung gebraucht, das Gemenge beider Alkaloide verlangte 8,44 CC.

Denken wir uns nun, wir hätten aus der Sulfatlösung des Brucins und Strychnins zunächst die Basen isolirt und gewogen, dann in Salzsäure gelöst, die Lösung verdunstet, den Rückstand wieder in Wasser aufgenommen und titrirt, so berechnet sich mit Hülfe der Formel

$$x = 5{,}566\ [(0{,}0197.\ c) - m] \text{ das Strychnin und}$$
$$y = 6{,}566\ [m - (0{,}0167.\ c)] \text{ das Brucin}^{1}).$$

Man findet dann aus den in III verbrauchten 8,5 CC M. L. 0,0821 Grm. Strychnin und 0,0706 Grm. Brucin und aus den in IV ver-

1) c = Anzahl verbrauchter Mayer'scher Lösung in CC; m = Gewicht der Alkaloide.

brauchten 8,45 CC M. L. 0,0766 Grm. Strychnin und 0,0746 Grm. Brucin, was der Wahrheit nahe kommt.

Zweckmässiger noch ist es, weil die Alkaloide nicht immer ganz rein isolirt werden, die aus denselben hergestellten Chlorhydrüre zu wägen und dann das Titriren vorzunehmen.

0,1 Grm. Strychninchlorhydrür (Aeq. 370,5) = 0,0889 Grm. Strychnin braucht 5,4 CC M. L.; 0,1 Grm. Brucinchlorhydrür (Aeq. 430,5) = 0,01913 Grm. Brucin verlangt 4,64 CC M. L. Ein Gemenge von je 0,05 Grm. der beiden Chlorhydrüre nimmt 5,02 CC M. L. in Anspruch.

Die Berechnung auf die einzelnen Chlorhydrüre geschieht dann nach den Ansätzen

für Strychninchlorhydrür $x = 6{,}1733\ [(0{,}02152.\ c) - m]$

für Brucinchlorhydrür $y = 7{,}1733\ [m - (0{,}01852.\ c)]$

in welchen wiederum c = die Menge verbrauchter CC Mayer'scher Lösung und m das Gewicht der gewogenen Chlorhydrüre bezeichnet.

Die beiden Chlorhydrüre hinterbleiben, wenn ihre Lösung bei 100° abgedunstet und der Rückstand schliesslich bis 120° erwärmt wird, wasserfrei. 0,1061 entwässertes Brucin gaben mir 0,1168 Grm. Chlorhydrür anstatt 0,115 Grm., die beim Titriren 5,05 CC M. L. sättigten (0,0995 Brucin). 0,1 Grm. entwässertes Strychnin gab 0,1114 Grm. Chlorhydrür anstatt 0,1109 Grm. die beim Titriren 6,0 CC M. L. verbrauchten (0,1002 Grm. Strychnin).

§ 87. Es wurde auch versucht, ob eine summarische Bestimmung auf Grundlage eines gewichtsanalytischen Experimentes ausführbar sei.

Auch hier reflectirte ich auf Fällung mit Kaliumquecksilberjodid, welche in der That unter gewissen Umständen ein ziemlich brauchbares Resultat ergaben.

I. Aus einer Lösung von 0,0628 Grm. Strychnin in 10 CC schwefelsäurehaltigem Wasser wurden, nachdem dieser 5 CC conc. Chlorkaliumsolution zugemengt waren, durch 3,75 CC M. L. gefällt 0,1614 Grm. Strychninquecksilberjodid = $C^{21}H^{22}N^2O^2HJ + HgJ^2$ Aeq. = 916 (vergl. Groves im Chem. Soc. Quart. Journ. Jg 11 p. 97), anstatt 0,2019 Grm. Obige Menge entspricht 0,05885 Grm. Strychnin. Der Niederschlag war anfangs mit chlorkaliumhaltigem, später mit reinem Wasser ausgewaschen.

II. Aus einer Lösung von 0,1127 Grm. Strychnin fällte Herr Kruse bei Abwesenheit von Chlorkalium und sehr geringem Säureüberschuss in ähnlicher Weise durch 7,5 CC M. L. 0,3033 Grm.

Niederschlag = 0,1106 Grm. Strychnin. Die Flüssigkeit filtrirte nicht ganz klar.

III. Aus einer Lösung von 0,0513 Grm. Strychnin fällte bei Gegenwart von KCl (1 : 20) derselbe 0,1372 Grm.

IV. Aus einer eben solchen Lösung 0,1425 Grm. Die Rechnung verlangte 0,1401 Grm.

V. Aus einer Lösung von 0,0693 Grm. Brucin erhielt ich in analoger Weise wie im Vers. II 0,1707 Grm. Niederschlag = $C^{23} H^{26} N^2 O^4$, HJ + HgJ^2, Aeq. = 976, welcher 0,0678 Grm. Brucin entspricht.

VI. Aus einer Lösung von 0,1557 Grm. Brucinsulfat gewann Herr Kruse bei Abwesenheit von Chlorkalium 0,252 Grm. Niederschlag = 0,1306 Grm. Brucinsulfat.

VII. Aus einer gleich concentrirten 0,248 Grm. = 0,1286 Grm. Sulfat.

VIII. Aus einer Lösung, welche 0,0628 Grm. Strychnin und 0,06933 Grm. Brucin neben Chlorkalium enthielt, fällte ich 0,3041 Grm. Niederschlag. Nach der Rechnung mussten 0,3174 Grm. erwartet werden.

IX. Aus einer ähnlichen Mischung resultirten 0,2948 Grm.

X. Aus einer ähnlichen Mischung 0,3010 Grm. Niederschlag.

XI. Aus einer Mischung von 0,0563 Grm. Strychnin und 0,0593 Grm. Brucinsulfat erhielt Herr Kruse bei Abwesenheit von Chlorkalium bei 2 Versuchen resp. 0,248 Grm. und 0,243 Grm. Niederschlag. Die Rechnung verlangte 0,2688 Grm.

XII. Aus einer Lösung von 0,0513 Grm. Strychnin und 0,0446 Grm. Brucinsulfat bei Gegenwart von KCl (1 : 20) bei 2 Vers. resp. 0,2231 Grm. und 0,2216 Grm. Niederschlag anstatt der berechneten 0,2207 Grm.

Bei allen Versuchen, bei denen conc. Chlorkaliumsolution angewendet war, war die Menge des Praecipitates etwas geringer als man der Rechnung nach erwarten konnte. Der Niederschlag muss etwas löslich in chlorkalium- und säurehaltigem Wasser sein, schied sich dafür aber auch besser ab und gab klare Filtrate.

Im Versuch I berechnete sich für jeden CC Flüssigkeit 0,00216 Grm. gelöst gebliebenen Strychnindoppeljodides, im Vers. V für jeden CC 0,00012 Grm. Brucindoppeljodid, im Vers. 8 für jeden CC 0,0006 Grm., in Vers. IX wiederum 0,0006 Grm., in Vers. X nur 0,0004 Grm. der beiden Doppeljodide.

Es wurde nun auch versucht, aus Lösungen des neutralen

Strychnin- und Brucinsulfates mit je 1 % des Salzes den Niederschlag herzustellen und dabei eine geringere Menge von Chlorkalium zuzusetzen. Alle Fällungen geschahen bei geringem Ueberschuss von Kaliumquecksilberjodid.

I. 10 CC Brucinlösung, 10 CC Wasser und 2 CC conc. Chlorkaliumlösung gaben mit 4,4 CC M. L. 0,2057 Grm. Niederschlag anstatt 0,1929 Grm.

II. 10 CC Strychninlösung in analoger Weise mit 4,9 CC M. L. 0,2029 Grm. Niederschlag anstatt 0,2054 Grm.

III. 10 CC Brucin-, 10 CC Strychninlösung mit 20 CC Wasser 4 CC Chlorkaliumsolution und 9 CC M. L. gaben 0,3833 Grm. Niederschlag anstatt 0,3983 Grm.

IV. Ebenso 0,3892 Grm.

V. Ebenso 0,3899 „

VI. Ebenso 0,3901 „

Die Niederschläge waren demnach unter diesen Umständen vollständiger gefällt; 1 CC des Flüssigkeitsgemisches hatte im Durchschnitt 0,000192 Grm. in Lösung oder Suspension erhalten, denn die Mehrzahl der Filtrate bekam beim Auswaschen eine geringe Opalescenz. Immerhin genügen aber diese Resultate nur, um auf sie eine summarische, nicht eine indirecte Bestimmung von Strychnin und Brucin zu begründen.

0,1 Grm. Strychninchlorhydrür musste 0,2472 Grm. Doppeljodid, 0,1 Grm. Brucinchlorhydrür 0,2267 Grm., ein Gemenge von 0,05 Grm. beider 0,2369 Grm. geben. Die Differenz ist zu klein, als dass man sie bei den unvermeidlichen Fehlerquellen für eine Rechnung verwerthen könnte.

Es muss also vorläufig bei den beiden erstbesprochenen titrimetrischen Methoden sein Bewenden haben, da auch bei der Schwerlöslichkeit der beiden Doppeljodide in Alkohol eine auf Ermittelung des Quecksilbergehaltes basirte Analyse nicht recht bequem auszuführen ist.

§ 88. Will man dieses gewichtsanalytische Verfahren verwerthen, um eine annähernd richtige Bestimmung der Alkaloide in der Nux vomica zu erlangen, so könnte man auf das Isoliren des Alkaloides ganz verzichten und den salzsauren wässrigen Auszug, nachdem er durch Alkohol vom Schleim, durch Destillation resp. Abdampfen vom Alkohol und Säureüberschuss befreit worden, wieder in Wasser lösen und fällen. Für 946 Theile des Niederschlages könnte man dann 364 Theile Alkaloid berechnen, welches, da in den

Brechnüssen beide Alkaloide einen fast gleich hohen Procentsatz ausmachen, zur Hälfte als Brucin zur Hälfte als Strychnin zu berechnen wäre.

Aus 12,5 Grm. Krähenaugen wurden in dieser Weise 0,6268 Grm. Niederschlag erhalten = 0,2412 Grm. Alkaloid = 1,93 % also 0,965 % Strychnin und 0,965 % Brucin.

Aus je 30 Grm. geraspelter Krähenaugen resultirten so bei 2 Versuchen resp. 1,5152 Grm. und 1,6503 Grm. Doppeljodide, demnach 0,583 Grm. und 0,635 Grm. oder 1,94 % und 2,12 % Alkaloid. Im Durchschnitt demnach je 1,015 % Strychnin und Brucin.

Aber auch einen Titrirversuch könnte man in dieser abgekürzten Weise ausführen und würde dann die Anzahl der verbrauchten CC mit 0,0182 zu multipliciren haben, endlich wieder eine Hälfte des berechneten Alkaloidquantums als Strychnin, eine andere als Brucin in Rechnung bringen.

§ 89. Bei den Ignatiussamen [1]) würde man fast die Gesammtmenge des Alkaloides als Strychnin, bei der falschen Augusturarinde [2]) als Brucin berechnen können. Bei ersteren macht eben so wie bei den ungeraspelten Krähenaugen das Verkleinern, ohne welches eine genügende Extraction nicht möglich ist, Mühe. Man thut am Besten, die Samen zunächst in warmen Wasser aufzuweichen, dann in möglichst dünne Scheiben zu zerschneiden, muss aber das zum Aufweichen benutzte Wasser später bei der Extraction verwerthen.

§ 90. Bei Untersuchung von Tinctura nucum vomicarum und Tinctura Ignatii destillirt man den grösseren Theil des Alkohol ab, mengt den Rückstand mit säurehaltigem Wasser und filtrirt, nachdem man einige Stunden im Wasserbade erwärmt und wieder abgekühlt hat. Die weitere Bearbeitung geschieht dann je nachdem man völlig exacte oder Annäherungs-Werthe haben will nach § 83 und 86 oder § 88. Herr Provisor O. Lieth fand nach ersterem in der hier gebräuchlichen Tinctur 0,122 % Strychnin und 0,09 % Brucin [3]). Herr Provisor Wissel fand den Alkaloidgehalt durch Ausschütteln bei 2 Versuchen zu resp. 0,353 % und

---

1) Ich fand in ihnen 1,39% Strychnin und nur geringe Mengen Brucin.

2) Ich erhielt aus derselben 2,4% Alkaloid und zwar fast nur Brucin.

3) In der Tinctura corticis Strychni fand er 0,4% Alkaloid (grösstentheils Brucin).

0,346 %. Ich erhielt bei 2 Versuchen aus je 30 Grm. der Tinctur einer anderen Apotheke 0,2046 Grm, und 0,1928 Grm. der Doppeljodide = 0,0787 Grm. und 0,0731 Grm. also 0,2624 % und 0,244 %, wobei man auch wiederum annehmen kann, dass eine Hälfte als Strychnin die andere als Brucin vorkomme.

§ 91. Extractum nucum vomicarum aquosum wird wie nux vomica bearbeitet, wobei man etwa 5 Grm. desselben gebraucht. Man wird darauf gefasst sein müssen in diesem Präparate weit mehr Brucin als Strychnin aufzufinden, weil das letztere durch Extraction mit reinem Wasser nur in geringer Menge in Lösung gebracht wird. Herr Provisor E. Blossfeld fand durch Ausschütteln im wässrigen Brechnussextracte 4,3 % Alkaloid. Herr Provisor Grundmann fand in einem andern Extracte bei 2 Versuchen resp. 3,18 und 3,3 % Alkaloidgemenge und in diesem bei Bearbeitung nach § 88 cc. $^1/_5$ Strychnin und $^4/_5$ Brucin.

Versuch I ergab ihm aus 5 Grm. Extract 0,03 Grm. Strychnin = 0,6 % und 0,129 Grm. Brucin = 2,58 %.

Versuch II aus ebensoviel 0,034 Grm. Strychnin = 0,68 % und 0,131 Grm. Brucin = 2,62 %.

Ich erhielt aus 5 Grm. eines andern Extractes 0,5002 Grm. Doppeljodid, woraus sich gegen 0,2 Grm. Alkaloidgemenge = 4 % berechnen würden und unter der Voraussetzuug, dass dieses zu $^1/_5$ aus Strychnin bestände 0,8 % Strychnin und 3,2 % Brucin.

§ 92. Extractum nucum vomicarum spirituosum kann, nachdem man es mit wenig Weingeist zu einer syrupdicken Lösung aufgenommen hat, mit säurehaltigem Wasser gemengt, mehrere Stunden mit demselben digerirt werden, dann wird abgekühlt, filtrirt und in bekannter Weise die Ausschüttelung vorgenommen. Für einen solchen Versuch genügen 4 Grm. des Extractes. Herr Blossfeld schied nach § 83 in Summa 7,3 % Alkaloid ab. Herr Provisor Friedlieb erhielt aus einem andern Präparate in derselben Weise bei 2 Versuchen resp. 8,59 und 8,42 % Alkaloidgemenge. Bei einem guten Extractum Strychni spirituosum darf man ein ähnliches Verhältniss der Alkaloide annehmen wie in der Brechnuss selbst, also cc. die eine Hälfte der Alkaloide als Strychnin, die andere als Brucin in Rechnung bringen. Auch das Extractum Ignatii der United States Pharmacopoe kann wie das alkoholische Brechnussextract bearbeitet werden, aber auch ist für dieses zu bemerken, dass sein Alkaloid grösstentheils Strychnin ist.

X.

Colchicum und seine Präparate.

§ 93. Das Colchicin, der wirksame Stoff der Zeitlosenpflanze, findet sich in allen Theilen derselben und wird zum Zweck des Nachweises in ähnlicher Art wie Caffeïn — am Besten mit Chloroform — ausgeschüttelt (vergl. § 2 und § 70). Der Umstand, dass das Alkaloid auch aus angesäuerter Lösung in Benzin und Chloroform überwandert, dient als Unterschied von den meisten übrigen Alcaloiden. Von Specialreactionen des Colchicins verdienen diejenigen gegen Salpetersäure von 1,4: violette, später gelbe Lösung, die mit Kali roth wird, und gegen Schwefelsäure: gelbe Lösung unsere Aufmerksamkeit. Aus 3—5 Grm. der Semina oder Tubera Colchici desgl. aus 5—10 Grm. der officinellen flüssigen Colchicumauszüge erlangt man genug Colchicin um diese Reaction ausführen zu können [1]).

§ 94. Auch zur quantitativen Bestimmung kann man das Ausschütteln mit Chloroform, das aber 4—5 mal mit immer neuen Quantitäten desselben wiederholt werden muss, anwenden. Aus den nach dem Abwaschen mit dest. Wasser verdunsteten Chloroformauszügen muss man später das Colchicin extrahiren, welches man endlich, nachdem dieser Auszug verdunstet und bei 100° getrocknet worden, wägt.

§ 95. Neben dieser gewichtsanalytischen Ermittelung des Colchicins kann man, wie aus kürzlich angestellten Versuchen meines Assistenten, des Herrn Edw. Johannson hervorgeht, auch durch Titriren mit Kaliumquecksilberjodid dasselbe feststellen, wenn man dabei gewisse Vorsichtsmassregeln anwendet.

Vor allen Dingen ist zu berücksichtigen, dass Colchicin aus neutralen Lösungen durch M. L. nicht und überhaupt nur dann einigermassen vollständig gefällt wird, wenn eine ziemlich bedeutende Menge von verd. Schwefelsäure hinzugefügt wurde. Letztere ist in um so grösserer Quantität erforderlich, je verdünnter die Colchicinlösung ist.

---

1) „Beiträge z. gerichtl. Chem." p. 79 und Speyer „Beitr. zum gerichtl. chem. Nachweis des Colchicins". Dissert. Dorpat 1870.

Herr Johannson fand, dass die geeignetste Concentration diejenige von 1 : 600 ist, vorausgesetzt, dass der Zusatz verd. Säure 7—10 % vom Gewichte der zu titrirenden Flüssigkeit beträgt. Dass man nicht genug Säure zugegeben, erkennt man, wenn das Filtrat vom Quecksilberniederschlage durch verd. Schwefelsäure allein trüb wird.

Folgende Versuche wurden von Herrn Johannson mit einer Lösung, welche in 1 CC Wasser 0,0033 Grm. entwässerten Colchicins enthielt, ausgeführt.

I. 10 CC Colchicinlösung, 25 Tropfen verd. Schwefelsäure verbrauchten 0,8 CC M. L.
II. ebensolche Mischung 8 CC M. L.
III. ebensolche Mischung 8 CC M. L.
IV. 10 CC Colchicinlösung, 25 Tropfen verd. Schwefelsäure und 5 CC Wasser brauchten 1,0 CC M. L.
V. ebensolche Mischung 1,0 CC M. L.
VI. 10 CC Colchicinlösung, 25 Tropfen verd. Schwefelsäure, 10 CC Wasser 1,0 CC M. L.
VII. ebensolche Mischung 1,0 CC M. L.
VIII. 4 CC Colchicinlösung, 10 Tropfen verd. Schwefelsäure, 6 CC Wasser 0,6 CC. M. L.
IX. 4 CC Colchicinlösung, 10 Tropfen verd. Schwefelsäure, 6 CC Wasser 0,6 CC M. L.
X. 4 CC Colchicinlösung, 20 Tropfen verd. Schwefelsäure, 6 CC Wasser 0,6 CC M. L.
XI. 4 CC Colchicinlösung, 10 Tropfen verd. Schwefelsäure, 8 CC Wasser 0,6 CC M. L.
XII. 4 CC Colchicinlösung, 25 Tropfen verd. Schwefelsäure, 10 CC Wasser 0,7 CC M. L.
XIII. 4 CC Colchicinlösung, 25 Tropfen verd. Schwefelsäure, 10 CC Wasser 0,7 CC M. L.
XIV. 4 CC Colchicinlösung, 25 Tropfen verd. Schwefelsäure, 15 CC Wasser 0,7 CC M. L.
XV. 4 CC Colchicinlösung, 25 Tropfen verd. Schwefelsäure, 25 CC Wasser

gestatteten ein Titriren nicht mehr, weil das Ende der Reaction nicht zu finden war.

Mit Lösungen von der Concentration 1 : 150 (1 CC = 0,0066 Grm.) erhielt Herr Johannson folgende Resultate.

XVI. 10 CC Colchicinlösung mit 50 Tropfen verd. Schwefelsäure brauchten 1,55 CC M. L.

XVII. ebensolche Mischung 1,55 CC M. L.

XVIII. 10 CC Colchicinlösung mit 60 Tropfen verd. Schwefelsäure und 10 CC Wasser brauchten 1,85 CC M. L.

XIX. ebensolche Mischung 1,85 CC M. L.

XX. 10 CC Colchicinlösung mit 60 Tropfen verd. Schwefelsäure und 20 CC Wasser brauchten 1,9 CC M. L.

XXI. 10 CC Colchicinlösung mit 60 Tropfen verd. Schwefelsäure und 30 CC Wasser brauchten 2,1 CC M. L.

Mit Lösungen 1 : 100 fand er

XXII. 10 CC Colchicinlösung mit 40 Tropfen verd. Schwefelsäure. Der Versuch liess sich, weil zu wenig Säure vorhanden war, nicht zu Ende führen.

XXIII. 10 CC Colchicinlösung mit 60 Tropfen verd. Schwefelsäure brauchten 2,1 CC M. L.

XXIV. ebensolche Mischung 2,1 CC M. L.

XXV. 10 CC Colchinlösung, 60 Tropfen verd. Schwefelsäure, 10 CC Wasser 2,1 CC M. L.

Das Ende des Versuches wurde stets durch Filtriren und die Tüpfelprobe festgestellt.

Man sieht, dass auch hier der Wirkungswerth des Quecksilberreagens sich mit der Concentration der Colchicinlösung ändert, aber bei gleicher Concentration und Accidität ziemlich übereinstimmende Resultate erlangt werden. Folgende Zusammenstellung rechtfertigt die oben gemachte Angabe über das zu wählende Volum etc. Bei dem Versuch XXI, welcher jener Angabe am nächsten kommt, wurde 1 Aeq. Colchicin = 317 durch ½ Aeq. Quecksilber = 100; 0,0317 Grm. durch 1 CC M. L. gefällt.

Bei Vers. XXIII—XXIV Concentr. 1 : 100 fällte 1 CC M. L. 0,048 Grm. (Säurezusatz 30 %).

„ „ XVI—XVII Concentr. 1 : 150 fällte 1 CC M. L. 0,043 Grm. (Säurezusatz 25 %).

„ „ XXV Concentr. 1 : 200 fällte 1 CC M. L. 0,048 Grm. (Säurezusatz 15 %).

„ „ I—III Concentr. 1 : 286 fällte 1 CC M. L. 0,0415 Grm. (Säurezusatz 12,5 %).

„ „ XVIII—XIX Concentr. 1 : 300 fällte 1 CC M. L. 0,036 Grm. (Säurezusatz 15 %).

Bei Vers. IV—V Concentr. 1 : 429 fällte 1 CC M. L. 0,0332 Grm. (Säurezusatz 8,25 %).

„ „ XX Concentr. 1 : 450 fällte 1 CC M. L. 0,0348 Grm. (Säurezusatz 10 %).

„ „ VI—VII Concentr. 1 : 572 fällte 1 CC M. L. 0,0332 Grm. (Säurezusatz 6,25 %).

„ „ XXI Concentr. 1 : 600 fällte 1 CC M. L. 0,0314 Grm. (Säurezusatz 7,5 %).

„ „ VIII—X Concentr. 1 : 714 fällte 1 CC M. L. 0,0233 Grm. (Säurezusatz 5—10 %).

„ „ XI Concentr. 1 : 858 fällte 1 CC M. L. 0,0233 Grm. (Säurezusatz 4,15 %).

„ „ XII—XIII Concentr. 1 : 1000 fällte 1 CC M. L. 0,020 Grm. (Säurezusatz 8,9 %).

„ „ XIV Concentr. 1 : 1357 fällte 1 CC M. L. 0,020 Grm. (Säurezusatz 6,6 %).

Eine Beantwortung der Frage, ob der Niederschlag auf 1 Aeq. Colchicin $^1/_2$ Aeq. Hg enthalte, ist nur auf Umwegen zu erlangen, weil derselbe beim Auswaschen mit reinem Wasser wieder zum Theil in Lösung geht, also das erlangte Quantum nicht mehr im richtigen Verhältniss zum angewandten Colchicin steht. Bei Versuchen, bei welchen Herr Johannson so lange ausgewaschen hatte bis die Flüssigkeit neutral ablief, erhielt er I, aus 0,6367 Grm. Colchicin 0,8849 Grm. Niederschlag (anstatt 1,35 Grm.) und II aus 0,2324 Grm. 0,454 Grm. (anstatt 0,492 Grm.) Bei einem III. Vers. erhielt Herr Johannson trotzdem er anfangs mit schwefelsäurehaltigem und erst zuletzt aus reinem Wasser ausgewaschen hatte, aus 0,2429 Grm. Colchicin 0,1173 Grm. Niederschlag und aus diesem 0,0226 Grm. Quecksilbersulfuret d. h. viel weniger als nach dem Gewicht des Niederschlages und mit Zuhülfenahme der Hypothese, dass der Niederschlag auf 317 Colchicin 100 Quecksilber enthalte, erwartet wurde. Als Herr Johannson endlich Colchicinlösung 1 : 286 mit Ueberschuss von M. L. ausfällte, den Niederschlag mit verd. Schwefelsäure (1 : 40) auswusch, sogleich in Alkohol löste, mit Wasser verdünnte und mit Schwefelwasserstoff fällte, bekam er, nachdem das Schwefelquecksilber noch mit Alkohol [1]) und Schwefelkohlenstoff ausgesüsst hatte

1) Dies ist durchaus nöthig, weil eine organische Substanz praecipitirt wird, welche sich in Alkohol mit brauner Farbe löst.

I. Aus 0,3485 Grm. Colchicin 0,063 Grm. HgS, anstatt der nach obiger Hypothese erwarteten 0,1276.

II. Aus 0,697 Grm. Colchicin 0,1342 Grm. anstatt 0,2552 Grm. Es scheint demnach im Niederschlage auf 4 Aeq. Colchicin nur 1 Aeq. Quecksilber vorhanden und beim Titriren, ähnlich wie beim Atropin (§ 22) ein Ueberschuss von Quecksilberlösung zu vollständiger Abscheidung des Praecipitates erforderlich zu sein.

Ein Zusatz von Chlorkaliumlösungen (1 : 20) begünstigt die Abscheidung des Niederschlages nicht, ist sogar bei Untersuchung von Colchicumwein nachtheilig, weil das Praecipitat sich viel langsamer bildet.

In Mischungen mit reiner wässriger Colchicinlösung (1 : 286) beobachtete Herr Johannson Folgendes:

I. 4 CC Colchicin, 25 Tropfen verd. Schwefelsäure, 6 CC KCl Lösung brauchten 0,5 CC M. L.

II. ebensolche Mischung 0,5 CC M. L.

III. 4 CC Colchicinlösung, 25 Tropfen verd. Schwefelsäure, 10 CC KCl Lösung brauchten 0,6 CC M. L.

IV. 4 CC Colchicinlösung, 25 Tropfen verd. Schwefelsäure, 15 CC KCl Lösung brauchten 0,6 CC M. L.

V. 4 CC Colchicinlösung, 40 Tropfen verd. Schwefelsäure, 20 CC KCl Lösung brauchten 0,8 CC M. L.

VI. 4 CC Colchicinlösung, 40 Tropfen verd. Schwefelsäure, 30 CC KCl Lösung. Endreaction nicht zu finden.

Bei Vers. I und II Concentration 1 : 714 fällte 1 CC M. L. 0,028 Grm. (Säurezusatz 12,5 %).

Bei Vers. III Concentration 1 : 1000 fällte 1 CC M. L. 0,0233 Grm. (Säurezusatz 9 %).

Bei Vers. IV Concentration 1 : 1357 fällte 1 CC M. L. 0,0233 Grm. (Säurezusatz 6,5 %).

Bei Vers. V Concentration 1 ; 1714 fällte 1 CC M. L. 0,0175 Grm. (Säurezusatz 8,3 %).

§ 96. Die Samen und übrigen Theile der Colchicumpflanze extrahirt man vor dem Titriren mit der 10fachen Menge Wasser oder Alkohol, die Zwiebel, wenn sie getrocknet vorliegt, nachdem man ihr Pulver in Wasser aufweichen liess. Bei Auszügen von der Concentration 1 : 10 darf man für den CC M. L. 0,0317 Grm. Colchicin ansetzen. Schwefelsäure darf während der Extraction nicht zugesetzt werden, weil diese beim Abdunsten des Alkohols das Colchicin zerlegen würde. Man fügt erst nach dem Erkalten, soviel

der verd. Säure hinzu, dass ihre Menge 10 % vom Gewichte der Flüssigkeit ausmacht. Hat man wässrige Auszüge, so müssen diese schnell untersucht werden, weil sie sich bald zersetzen [1]). Herr Johannson verbrauchte bei Wasserauszügen des Colchicumsamens (1 : 10) bei 3 Versuchen auf 10 CC jedesmal 0,4 CC M. L., was für die Samen 1,27 % ergiebt. Bei einem vierten Versuche, bei welchem er 20 CC des Wasserauszuges auf ½ verdunstete, verlangte dieser 0,6 CC M. L., bei einem fünften bei dem noch ein gleiches Volum Wasser zugesetzt war, blieb die Fällung aus.

Aus den Bestimmungen des Herrn Johannson berechnet sich ferner für die ausgewaschenen aber noch grünen Früchte der Zeitlose (86,79 % Wassergehalt) 1,15 % vom Gewichte der Trockensubstanz Colchicin; für die Blätter (83,85 % Feuchtigkeit) 1,459 % vom Gewichte der Trockensubstanz; für die Zwiebeln (68,5 % Feuchtigkeit) ebenso 1,4 % — 1,58 %; für die Wurzelfibrillen (47,03 % Feuchtigkeit) ebenso 0,634 %.

§ 97. Der Vinum und die Tinctura Colchici werden, gleichgültig ob sie aus dem Samen oder der Wurzel angefertigt wurden, nach dem Abdunsten und Wiederlösen des erkalteten Rückstandes in Wasser, welchem auf jeden CC 2—3 Tropfen verd. Schwefelsäure zugesetzt worden, untersucht, wobei man sich das Volum dieser Lösung zu merken hat. Herr Johannson hat in der Regel von der Säuremischung soviel zugegeben, dass das Volum der wässrigen Flüssigkeit dem des angewandten Auszuges gleichkam. Er brauchte bei

I.	10 CC	Colchicumsamenwein	0,6 CC M. L.
II.	10 CC	„	0,6 CC M. L.
III.	10 CC	„	0,6 CC M. L.

als er die Säuremischung in einer Menge anwandte, welche diejenige des in Arbeit genommenen Colchicumweines übertraf, brauchte er

---

1) Wie bedeutend die Differenz werden kann, wenn man die Colchicinlösung einige Zeit aufbewahrt, beweist Herr Johannson durch folgende Versuche:

10 CC Colchicinlös. verbraucht,	wenn frisch dargestellt,	wenn mehrere Tage alt
Concentration 1 : 286	0,8 CC M. L.	1,25 CC M. L.
„ 1 : 429	1,0 CC M. L.	1,25 CC M. L.
„ 1 : 572	1,0 CC M. L.	1,25 CC M. L,

Auch Struve hat vor einiger Zeit auf die Leichtzersetzlichkeit der Colchicinlösungen aufmerksam gemacht.

IV. 10 CC Colchicumwein auf 20 CC gebracht 0,8 CC M. L.
V. 10 CC „ „ 20 CC „ 0,8 CC M. L.
VI. 10 CC „ „ 30 CC „ 0,95 CC M. L.
VII. 10 CC „ „ 35 CC „ 1,2 CC M. L.

Bei den 3 ersten Versuchen wird man hiernach für 1 CC M. L. 0,0317 Grm., also den Gehalt des Weines zu 0,18 % Colchicin berechnen können. Versuch IV und V würden wie in § 95 Versuch IX nach dem Ansatz 1 CC = 0,0233 Grm. 0,186 % ergeben, Versuch VI wie in § 95 Versuch XII nach dem Ansatz 1 CC = 0,02 Grm. 0,19 %.

In ähnlicher Weise brauchte Herr Johannson bei Untersuchung der Tinctura Seminum Colchici der russischen Pharmacopoe

I. 10 CC Tinctur auf 10 CC gebracht 0,5 CC M. L.
II. 10 CC „ „ 10 CC „ 0,5 CC M. L.
III. 10 CC „ „ 20 CC „ 0,6 CC M. L.

woraus sich resp. 0,158 % und 0,12 % berechnen.

In der Tinctura bulborum Colchici (1 Theil Trockensubstanz auf 10 Th. Alkohol) aus frisch gesammelten Zwiebeln angefertigt fand er 0,157 % (3 Versuche, bei denen das Volum der titrirten Flüssigkeit demjenigen der angewandten Tinctur entsprach) und 0,14 % (2 Versuche bei denen das Volum ersterer doppelt so gross als das der Tinctur war).

§ 98. Auch der Acetum Colchici muss zunächst im Wasserbade abgedunstet werden, bis die Essigsäure beseitigt ist. Den Rückstand löst man zweckmässig in soviel des in § 97 erwähnten Säuregemisches, dass das Volum der neuen Lösung gleich ist der Hälfte des angewandten Acetum Colchici. Herr Johannson bestimmte in 2 Versuchen den Procentgehalt zu 0,095 %.

§ 99. Das Extractum aceticum der englischen und United States Pharm., Extr. tuber. Colchici der Engländer, das Extr. alkohol. der Spanier braucht nur in der 5fachen Menge der § 97 erwähnten Säuremischung gelöst zu werden, um zum Titriren fertig zu sein. Den Fluid extracts of Colchicum root und seed der amerikan. Pharmacopoe nimmt man durch Destillation zunächst den Alkohol und löst den Rückstand im 20fachen vom Gewichte des Extractes Säuremischung. Dass das vorhandene Glycerin keinen Fehler bedingt, hat Herr Johannson hier noch besonders bewiesen, indem er einen Colchicumauszug theils ohne, theils mit Zusatz von Glycerin titrirte und keine Differenzen wahrnahm. Er brauchte

I.	bei 10 CC	Colchicumauszug	0,65 CC.	M. L.
II.	„ 10 CC	„	0,65 CC.	M. L.
III.	„ 10 CC	„	+ 8 Tropfen Glycerin	0,65 CC M. L.
IV.	„ 10 CC	„	+ 8 „ „	0,65 CC M. L.
V.	„ 10 CC	„	+ 8 „ „	0,65 CC M. L.

Aus dem Oxymel Colch. der spanischen und dem Syrupus Colch. cum acet. der belgischen Pharmacopoe schüttelt man vor dem Titriren das Alkaloid nach § 94 aus.

XI.

Opium, Mohn und ihre Präparate.

§ 100. Die Werthbestimmung des Opiums ist eines derjenigen Themate, welches die pharmaceutische Literatur häufiger beschäftigt hat. Wie es natürlich ist, hat man von einer Einzelbestimmung der grossen Zahl alkaloidischer Körper, aus denen das Opium zusammengesetzt ist, absehen müssen und sich vorzugsweise an diejenigen Alkaloide gehalten, welche von allen am reichlichsten im guten Opium vertreten sind, an das Morphin und Narkotin. Auch ich, der ich vorzugsweise die Untersuchung der Opiumpräparate abhandeln will, werde von dieser Regel keine Ausnahme machen und mich nur gelegentlich auch auf Erörterungen über diejenigen sonstigen Bestandtheile der Drogue und namentlich die Opiumbasen einlassen, welche nach dem Morphin und Narkotin quantitativ in grösserer Menge vorhanden sind.

§ 101. In meinen „Beiträgen zur gerichtl. Chemie“ habe ich [1]) gezeigt, wie man im Opium auf dem Wege der Ausschüttelung verschiedene Bestandtheile auffinden kann, so dass man den qualitativen Beweis, dass Opium oder ein Präparat von ihm vorliegt, auf diesem Wege führen kann. Ich recapitulire hier nur kurz das dort Gesagte, indem ich bemerke, dass die nach § 2 vorbereitete Flüssigkeit so lange sie sauer ist

---

1) pag. 120 s. f. und namentlich pag. 167.

1) an Benzin namentlich das Mekonin abgiebt, welches mitunter krystallinisch erhalten wird und sich in Schwefelsäure mit grüner, innerhalb 24—48 Stunden in Roth übergehender Farbe löst, übrigens nicht alkaloidisch reagirt; dass dieselbe

2) an Amylalkohol geringe Mengen von Mekonsäure verlieren kann, die, nach Verdunstung des Amylalkohols in Wasser gelöst, Eisensalze blutroth färbt.

Wird dann der Rest des Amylalkohols durch Ausschütteln mit Petroleumaether fortgeschafft, die wässrige Flüssigkeit aber ammoniakalisch gemacht, so entzieht ihr

3) Benzin bei 2—3maliger erneuerter Behandlung namentlich Narkotin, Kodein und Thebain. Der Alkaloidrückstand, welcher nach Verflüchtigung des Benzinextractes bleibt, wird in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und nach dem Filtriren mit überschüssigem Ammoniak versetzt, durch welches Thebain und Narkotin gefällt werden. Der getrocknete Niederschlag muss beim Lösen in reiner kalter conc. Schwefelsäure, wenn Thebain vorhanden ist, blutroth werden; er muss, wenn er in verd. Schwefelsäure (1 : 5) gelöst wurde, beim Erwärmen im Uhrgläschen auf einem Platinblech allmählig violette Lösung geben, wie sie dem Narkotin zukommt. Das im ammoniakalischen Filtrate gelöst gebliebene Kodein erhält man durch erneuertes Ausschütteln mit Benzin und kann man recognosciren, wenn man den festen Alkaloidrückstand mit wenig Zucker und Schwefelsäuredihydrat zusammenbringt. Es stellt sich rothe Färbung, ähnlich wie bei Gallensäure, ein.

4) Ausschüttelung mit Chloroform bringt namentlich das Narcein, welches in Fröhde's Reagens[1]) allmählig schön blau gelöst werden muss, neben dem aber auch schon kleine Mengen von Morphin isolirt werden.

5) Amylalkohol entzieht der wässrigen Lösung gleichfalls Morphin, das sofort mit Fröhde's Reagens violett wird, sich mit Eisenchlorid blau färbt, aus Jodsäure Jod reducirt und in der mehrere Stunden aufbewahrten Lösung in reiner conc. Schwefelsäure durch Salpeter roth violett gefärbt wird.

§ 103. Von den Methoden, welche zur quantitativen Werthbestimmung des Opiums und seiner Präparate benutzt werden, will ich hier, weil sie mir unseren Anforderungen am mei-

1) 1 Ctgr. Natriummolybdat in 1 CC conc. reiner Schwefelsäure gelöst.

sten zu entsprechen scheinen, drei eingehender, einige andere in ihren Grundzügen besprechen; zunächst die Guibourt-Schachtsche Methode, welche ich mit einigen Modificationen beim Opium dann anwenden werde, wenn ich möglichst genaue Ermittelungen brauche und von der rühmend hervorgehoben werden muss, das sie fast für jede Opiumsorte gleich anwendbar ist.

Schacht sen.[1]) rührt 5—10 Grm. Opiumpulver[2]) mit destillirtem Wasser zum sehr dünnen Brei an und lässt 24 Stunden stehen. Sodann wird durch ein getrocknetes und tarirtes Filter abfiltrirt, der unlösliche Rückstand nochmals mit Wasser 24 Stunden macerirt und endlich auf dem Filter solange mit Wasser ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit fast farblos abläuft[3]). Die vereinigten

---

1) Arch. f. Pharm. B. 164 p. 118 (1862). Das Verfahren Guibourt's, auf welches sich Schacht's Methode basirt, erschien 1861 im Journ. de Pharmac. et de Chim. (3 Sér.) T. 41 p. 5. Es lässt das Opium mit Wasser erschöpfen, durch Ammoniak ausfällen und den nach 36 Stunden abfiltrirten Niederschlag zuerst mit Weingeist von 40—50% waschen, endlich das Morphin durch siedenden Weingeist von 86% extrahiren. Der wesentliche Unterschied zwischen dieser und der Methode Schacht's liegt demnach darin, dass bei letzterer eine vollständigere Trennung vom Narcotin erreicht, dieses aber gleichfalls genau bestimmt werden kann. Guibourt's Methode selbst schliesst sich wiederum an eine ältere von Guillermond vorgeschlagene, bei der das Opium mit dem vierfachen Quantum Weingeist von 71% und nach dem Coliren uud Abpressen nochmals mit dem $2\frac{1}{3}$fachen gleichstarken Weingeistes extrahirt wird. Morphin und Narkotin werden dann mittelst Ammoniak gefällt und das Präcipitat nach 12 Stunden abfiltrirt. Die Trennung der beiden Alkaloide wird durch Suspendiren in Wasser, aus dem sich das Morphin leichter als Narkotin niederschlagen soll, besorgt. Die Methode ist von Réveil, Guibourt u. A. beurtheilt und dabei ist im Wesentlichen hervorgehoben worden, dass 1) der Weingeist nicht ausreicht zu völliger Extraction, 2) das Ammoniak aus der weingeistigen Flüssigkeit in 12 Stunden die Alkaloide nur unvollständig fällt, 3) die mechanische Trennung von Narkotin und Morphin völlig ungenügend ausfällt uud endlich Calciummekonat als Morphin mitgewogen wird. Vergl. auch Roussille Chemic. News. Jg. 1866 № 357 p. 162. Einen Theil jener Einwände hat Merk in seiner Modific. der Guillermond'schen Methode vermieden (vergl. Liebig Handb. d. Chem. Abth. 2 p. 1189). Merk fällt das Alkaloid durch Natriumcarbonat und unterwirft das präcipitirte Rohmorphin, nachdem es wieder in Essigsäure gelöst worden, einer erneuerten Fällung mit Ammoniak.

2) Man kann mit dem Pulvern eine Bestimmung der Trockensubstanz des Opiums vornehmen, die gewöhnlich nicht über 16% Feuchtigkeit ergeben darf. Wie Guibourt nachgewiesen, geht beim Trocknen auf 100° kein Morphin verloren. Vergl. auch Fayk Bei „Monograph. des Opiums" Paris 1867.

3) Der getrocknete Rückstand darf nicht über 40% vom Gewichte guten

Auszüge werden im Wasserbade verdunstet, bis ihr Gewicht das 5fache von demjenigen des angewandten Opiums beträgt, dann abgekühlt, filtrirt und mit Thierkohle entfärbt. Man filtrirt wieder und versetzt das bräunlichgelbe Filtrat mit geringem Ueberschuss von Ammoniak. Die Mischung lässt man unter zeitweiligem Umrühren stehen, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, filtrirt dann auf getrocknetem und gewogenem Filter den Niederschlag ab, der im Wesentlichen aus Morphin, Narkotin und Calciummekonat besteht und bei gutem Opium mindestens 14 % vom Gewichte desselben ausmachen muss [1]). Nach dem Trocknen und Wägen kratzt man, ohne das Filter zu verletzen, von diesem ab und zerreibt den Niederschlag möglichst fein, bringt mit Aether in eine Kochflasche und nach längerer Einwirkung wieder auf das Filter, auf dem man nun mit absolutem Aether, so lange dieser etwas löst, aussüsst. Die in tarirter Glasschale verdunsteten Aetherauszüge geben als Rückstand das vorhanden gewesene Narkotin [2]), welches man wägt.

Opiumpulvers ausmachen. Schacht fand bei 12 Vers. mit türkischem Opium zwischen 32—39 %; Riecker im Opium aus Smyrna mit 8,8 % Feuchtigkeit bei 3 Versuchen 35,7—35,8 %; Fricker in 7 Sorten türkischen resp. kleinasiatischen Opiums zwischen 32,3 und 40,3 %, bei schlechtem indischen 45,9—47,6 %, bei gutem persischen 33,7 % (Reveil fand 17,4 % und im persischen Kuchenopium 15,8—23,5 %), bei 2 Sorten Kultschaopium resp. 24,1 u. 26,7 %, endlich fanden er und Würthner im turkestanischen Stangenopium 20,4—22,4 %, im schwarzen turkestanischen Opium 12,6—15,5 % in Wasser Unlösliches. Der in Wasser unlösliche Rückstand darf, wenn eine kleine Probe desselben auf dem Objectgläschen mit Jodwasser behandelt wird, mittelst des Mikroskopes kein Stärkemehl erkennen lassen.

1) Schacht sen. erhielt bei 12 Vers. mit türkischem Opium zwischen 14,5—19 %; Rieker bei 3 Vers. mit Smyrnaopium 15,58—16,12 %; Fricker aus türkischem Opium 20,7—20,9, aus altem Smyrnaopium 12,9 %, aus indischem Opium 2,6—3,6 %, aus persischem 21,8 %, aus schwarzem turkestanischen 15,3 %, aus gelbem Kultschaopium 27,5, aus braunem 11,1 %.

2) Das heisst das im Wasserauszug vorhanden gewesene. Ein Theil des Narkotins bleibt bekanntlich in dem in Wasser unlöslichen Opiumrückstande. Er kann aus diesem durch verd. Salzsäure extrahirt, durch Ammoniak gefällt und durch Aether aus dem neuen Präcipitate ausgezogen werden. Herr Dr. Fricker erhielt aus verschiedenen Opiumsorten folgende Narkotinmengen:

Opium aus der	Aus dem in Wasser unlöslichen Rückstande.	Durch Aether vom Morphinniederschlage getrennt.	Summa.
Türkei	4,5—4,9 %	3,9—4,9 %	8,8—9,4 %
Smyrna (alt)	4,28—6,7 %	2,2—4,02 %	8,3—8,9 %
„ (frisch)	6,7 %	4,3 %	11 %

Das in Aether unlösliche Pulver wird nun mit Alkohol von 0,81 sp. Gew. solange ausgekocht, als dieser etwas löst. Der hier bleibende Rückstand kann gewogen werden, er entspricht dem durch Ammoniak gefällten Calciummekonat. Die Alkoholauszüge hinterlassen nach dem Verdunsten das Morphin, dessen Menge bei gutem Opium mindestens 11 %, bei den Mittelsorten, welche augenblicklich im Handel angetroffen werden, mindestens 8 % vom Gewichte des Opiums beträgt.

Die Ausstellungen resp. Veränderungen, welche ich bei dieser Methode vornehme, bestehen darin, dass ich 1) von der Behandlung mit Kohle abrathe, weil dabei Alkaloid verloren wird, 2) hervorhebe, dass die Fällung mit Ammoniak, auch wenn man 24—48 Stunden stehen liess, meistens nicht ganz vollständig wird, so dass man aus dem Filtrate noch Morphin ausschütteln kann[1]).

Was den ersten Punkt anbetrifft, so habe ich mich häufiger davon überzeugen können, dass bei Anwendung von Kohle der Procentgehalt fast 1 Procent zu niedrig gefunden wurde. Allerdings resultirt, wenn die Kohlebehandlung unterbleibt, für die Wägung ein etwas weniger reines Morphin, aber es ist zweckmässiger dieses zuletzt nochmals zu reinigen. Zu letzterem Zweck ist es empfehlenswerth, in saurem Wasser zu lösen und aufs Neue durch Ammoniak zu fällen, oder, wie Guibourt vorschlägt, mit verdünntem Weingeist auszuwaschen, doch ist dies letztere wohl nicht völlig ohne Verlust möglich, weil die Farbstoffe etc. selbst bei Anwendung 40procentigen Weingeistes Morphin in diesen überführen[2]).

Opium aus	Aus dem in Wasser unlöslichen Rückstande.	Durch Aether vom Morphinniederschlage getrennt.	Summa.
Indien	9,3 %	0,5 %	9,8 %
Persien	3,8 %	8,7 %	12,5 %
Turkestan (schwarz) . . .	3,3 %	3,6 %	6,9 %
Kultscha (gelb)	2,9—3,8 %	8,2—11,8 %	12,0—14,7 %
„ (braun)	4,1 %	6,9 %	11 %

1) Eine eingehende kritische Bearbeitung der Schacht'schen und anderer Methoden, auf die ich hier aufmerksam mache, hat auch C. Schacht jun. im Arch. f. Pharm. B. 175 p. 50 publicirt. Vergl. ferner Jacobson in Niew Tijdschr. voor de Pharm. Jg. 1868 p. 381, Rother im Pharmacist T. 4 p. 152 und Siersch in der Ztschr. d. oestr. Apoth. Jg. 8 p. 1.

2) Wie bedeutend die Differenz sein kann, zeigt Herr Fricker durch folgende Zahlen:

Der zweite Einwand ist bereits in meinen „Beiträgen zur gerichtl. Chemie“ erhoben und durch Zahlen belegt worden[1]). Die unvollständige Fällung lässt sich, wie ich dort gezeigt habe, weder allein durch die Löslichkeit in Wasser (etwa 1 : 1000) noch durch die vorhandenen Ammoniaksalze erklären, ihr Grund muss in der Anwesenheit anderer Opiumbestandtheile gesucht werden, deren Eliminirung nicht in unserer Hand liegt. In reinen Morphinsalzlösungen ist die Fällung fast vollständig und desshalb kann man auch, wie ich soeben proponirte, das zuerst durch Alkohol isolirte Morphin ohne Bedenken einer neuen Fällung unterwerfen, bei der man, wenn möglichst genau gearbeitet werden soll, für jeden CC Filtrat 0,001 Grm. Morphin dem Praecipitate zurechnet.

Schüttelt man das Filtrat vom Ammoniakniederschlage mit Amylalkohol aus, so erhält man nach Abdunsten des mit Wasser gewaschenen Amylalkoholextractes nicht allein Morphin, sondern auch eine geringe Menge anderer Opiumalkaloide wie Kodein, Papaverin, Narcein etc. Durch Wiederlösen und neues Fällen mit Ammoniak wird aber das Morphin ohne sie isolirt.

Folgende Zahlen, die Herr Dr. Fricker[2]) ermittelt hat, zeigen, wie gross bei verschiedenen Opiumsorten der Fehler werden kann.

I. 5,0404 Grm. Türkisches Opium aus einer hiesigen Apotheke lieferten reines Morphin durch Fällung etc. 0,4193 Grm. (8,3 %), dazu durch Amylalkoholausschüttelung des Filtrates 0,0868 Grm. (1,7 %).

II. 5,0236 Grm. desselben durch Fällung 0,4390 Grm. (8,5 %), durch Ausschüttelung 0,0861 Grm. (1,7 %).

Opiumsorte aus	Aus dem Ammoniakniederschlage nach Aetherbehandlung mit siedendem Alkohol extrahirt.		Nach späterem Auswaschen mit 40 procent. Alkohol.
Türkei	11,3—11,9	Morphin	8,3—8,7
Smyrna (alt)	8,77 %	„	8,3
Indien	2,6	„	0,35
Persien	14,6	„	9,2
Kultscha (gelb)	12,6	„	8,4
„ (braun)	1,4	„	0,76

1) pag. 127.

2) Herr Dr. Fricker wird über diese Untersuchung in den nächsten Wochen eine unter meiner Leitung bearbeitete Inauguraldissertation veröffentlichen. Ich erkenne es mit Dank an, dass derselbe mir gestattet hat, die wesentlichen Ergebnisse seiner Untersuchungen hier bereits zu verwerthen.

III. 5,0 Grm. älteres Smyrna-Opium aus der Sammlung des pharmaceut. Institutes durch Fällung 0,4167 Grm. (8,33 %), durch Ausschütteln 0,0764 Grm. (1,35 %).

IV. 5,0 Grm. schlechten indischen Opiums in grossen runden Kugeln durch Fällung 0,0182 Grm. (0,345 %), durch Ausschütteln 0,0447 Grm. (0,895 %).

V. 4,3741 Grm. ähnlichen Opiums durch Fällung 0,0114 Grm. (0,25 %), durch Ausschütteln 0,0298 Grm. (0,68 %).

VI. 2,5 Grm. Opium in Stangen aus Turkestan durch Fällung 0,1026 Grm. (4,1 %), durch Ausschütteln 0,0773 Grm. (3,09 %).

VII. 2,5 Grm. Opium in Stangen aus Persien durch Fällung 0,2299 Grm. (9,2 %) durch Ausschütteln 0,0083 Grm. (0,33 %).

VIII. 2,5 Grm. gelben Opiums in grossen Blöcken aus Kultscha durch Fällung 0,2108 Grm. (8,43 %), durch Ausschütteln 0,0380 Grm. (1,52 %).

IX. 2,5 Grm. dunkelbraunen Opiums in grossen Blöcken aus Kultscha durch Fällung 0,0189 Grm. (0,76 %), durch Ausschütteln 0,0161 Grm. (0,64 %).

Bei allen diesen Versuchen war das durch siedenden Alkohol ausgezogene Morphin später mit verdünntem Weingeist ausgewaschen. Die Ausschüttelung erfolgte mit allen Filtraten; das isolirte Alkaloid wurde vor dem Wägen wieder in wenig säurehaltigem Wasser gelöst und durch Ammoniak gefällt. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass sich das Quantum gelöst bleibenden Morphins durch den Gehalt des mit kochendem Weingeist ausgezogenen Morphins einigermassen ausgleichen.

§ 103. Eine Veränderung der Methode habe ich mir endlich noch insofern erlaubt, als ich das durch Aether ausgezogene Narkotin nach Abdunsten des letzteren und ebenso das ungelöstgebliebene Morphin beide nach dem Wiederlösen in schwefelsäurehaltigem Wasser mit Mayer'scher Lösung titrirte.

Schon Kubly hatte (1866) in einer auf meinen Wunsch unternommenen Arbeit [1]) bestätigt, dass der Wirkungswerth der Mayerschen Lösung ziemlich unabhängig von der Concentration der Narkotinlösung und so hoch ist wie Mayer es angiebt, dass 1 CC der

---

1) Pharm. Ztschr. f. Russland Jg. 5 p. 457. Wenigstens in Lösungen 1:200—1:350 fand er keine Differenz. Solutionen 1:400 wurden schwer klar mit dem Reagens.

Kaliumquecksilberjodidlösung = 0,0213 Grm. zu berechnen sei (Kubly fand durchschnittlich 0,0192 Grm.), dieselbe Erfahrung hat neuerdings auch wieder Herr Dr. Fricker gemacht und auch eine ziemliche Unabhängigkeit vom Säuregrade dargethan. Er fand als Durchschnittswerth aus mehreren sehr nahe übereinstimmenden Titrirungen

I. für schwach saure Narkotinlösungen 0,0207 Grm. = 1 CC M. L.
II. „ „ „ „ 0,0211 Grm. = 1 CC M. L.
III. „ stark „ „ 0,0209 Grm. = 1 CC M. L.

Desgleichen hat er bewiesen, dass längeres Erwärmen des Narkotins auf 120° zum Zweck der Entwässerung auf die Reaction keinen besonderen Einfluss ausübt. Auch die folgenden Zahlen sind Mittelzahlen.

Narkotin bis 120° erhitzt.

IV. in schwach saurer Lösung 0,0224 Grm. = 1 CC M. L.
V. „ stark „ „ 0,0226 Grm. = 1 CC M. L.

Nicht voll so günstig waren die Resultate, welche Kubly [1]) und neuerdings Fricker mit dem Morphin erhielten. Wenigstens konnten sie eine gewisse Abhängigkeit des der Mayer'schen Solution zukommenden Wirkungswerthes von der Concentration aber auch darthun, dass bei gleichen Concentrationen der Wirkungswerth ein gleicher ist. Herr Kubly behauptet aus Lösungen 1 : 200 durch 1 CC M. L. 0,01886 Grm. wasserfreien und 0,02 Grm. krystallisirten Mor-

1) Kubly's Arbeit ist Riecker entgangen, wenn letzterer N. Jahrb. für Pharm. B. 28 p. 266 behauptet, dass das Mayer'sche Verfahren bisher wohl nur von Duflos für die Werthbestimmung des Opiums benutzt worden sei. Im Uebrigen lasse ich diese Gelegenheit nicht vorübergehen, um auf die fleissige Arbeit Riecker's: „Controlle der wichtigeren Methoden der Opiumbestimmung" aufmerksam zu machen. Riecker hat mit einer aus 22,7 Grm. Quecksilberjodid mit 16,62 Grm. Kaliumjodid auf 1000 CC. bereiteten Titreflüssigkeit, wie sie Duflos in seinem „Handb. d. angew. chem. Analyse" 1871 p. 240 empfohlen hat, gearbeitet, die sich von derjenigen Mayer's nicht durch die Concentration sondern durch das Fehlen des Chlorkaliums unterscheidet. 1 CC dieser Flüssigkeit entspricht nach ihm 0,0285 Grm. wasserfreien Morphins, nach Duflos 0,013 Grm. Leider haben sie uns darüber keine Mittheilung gemacht, bei welcher Concentration der Morphinlösung sie experimentirten. Aus dem Opium hatte R. zuvor nach der Methode von Duflos (§ 105) Rohmorphin isolirt, welches er titrirte. Er erhielt so aus Smyrnaopium 11,3—11,56 % Morphin, während er nach Schacht 10,92—11,53 %, nach der eigentlichen Duflos'schen Methode (siehe später) 11,24—11,27 % gefunden hatte.

phins gefällt zu haben. Herr Fricker hat für Lösungen 1 : 200 folgende Zahlen ermittelt.

I. Schwach saure Lösung des ungetrockneten Morphins 0,0224 Grm. Morphin = 1 CC M. L.

II. Stark saure Lösung des ungetrockneten Morphins 0,0221 Grm. Morphin = 1 CC M. L.

III. Schwach saure Lösung des auf 120° erhitzten Morphins 0,0191 Grm. = 1 CC M. L.

IV. Stark saure Lösung des auf 120° erhitzten Morphins 0,0205 Grm. = 1 CC M. L.

Man wird also, da man hier a priori ziemlich vorausbestimmen kann, wie hoch der Morphingehalt sein wird und da man dafür sorgen kann, dass die Concentration der zu titrirenden Lösung annähernd 1 : 200 sei, auch brauchbare Resultate erlangen und man wird durch die von mir proponirte Modification, da Calciummekonat nicht auf M. L. reagirt, vor allen Dingen die Trennung dieses vom Morphin mittelst Alkohol vermeiden.

Herr Fricker hat in dieser Weise einige Opiumproben untersucht und gefunden in

I. Indischem Opium durch Wägung 1,26 % (2,6 %), durch Titriren 1,71 % Morphin.

II. Gelbes Kultscha-Opium durch Wägung 9,95 % (12,6 %), durch Titriren 11,57 %.

III. Schlechteres türkisches Opium durch Wägung 7,6 %, durch Titriren 7,15 %.

IV. Frisches Smyrna-Opium durch Wägung 7,50 %, durch Titriren 7,13 %.

In obiger Zusammenstellung sind die Gewichtsbestimmungen nach dem Auswaschen mit verd. Weingeist unter folgender Amylalkoholausschüttelung vorgenommen. (Die einigemale in Paranthese beigefügten Zahlen sind ohne Auswaschen mit verd. Weingeist ermittelt).

§ 104. Die eben erörterte Anwendung des Mayer'schen Titrirverfahrens ist ziemlich die einzige, welche bei der Opiumprüfung vorgenommen werden kann. Das Opium oder seine Auszüge direct mit M. L. zu titriren und solchergestalt eine summarische Werthbestimmung desselben vorzunehmen, ist vor der Hand bedenklich, weil ausser den uns bekannten Alkaloiden des Opiums auch noch andere Bestandtheile durch das Reagens praecipitirt werden, Bestandtheile für deren Wirkungswerth uns jede Schätzung fehlt.

A. Als Herr Dr. Fricker 2 Grm. türkisches Opium (§ 102 I) mit 100 Wasser auszog und Portionen dieses Extractes, nachdem sie mit verd. Schwefelsäure angesäuert waren, mit M. L. titrirte, brauchte er

I. auf 15 CC 7,0 CC M. L. das wäre auf 0,3 Grm. Opium 0,15 Grm. Alkaloid.

II. auf 20 CC 11,8 CC M. L. das wäre auf 0,4 Grm. Opium 0,24 Grm. Alkaloid.

III. auf 20 CC 10,9 CC M. L. — IV. auf 20 CC 11,0 CC M. L.

B. Bei einem zweiten gleich bereiteten Auszuge verbrauchte er

V. auf 20 CC 9,7 CC M. L. — VI. auf 25 CC 12,05 CC M. L.

Selbst der in Wasser unlösliche Antheil des Opiums darf nicht dadurch auf Narkotin geprüft werden, dass man durch säurehaltiges Wasser extrahirt und in diesem Auszuge titrirt. Der Gehalt würde auch hier zu hoch beurtheilt werden. Dr. Fricker behandelte den in Wasser unlöslichen Rückstand aus 2 Grm. Opium von den ebenerwähnten Versuchsreihen A. mit 50 CC säurehaltigem Wasser und titrirte diesen Auszug. Er gebrauchte I, auf 20 CC desselben 4,55 CC M. L. und II, auf 30 CC desselben 6,45 CC M. L. was resp. 12 % und 11,4 % vom Gewichte des Opiums an Narkotin ergeben würde, wo dieses Opium in der That nur 4,5 % Narkotin in einer in Wasser nicht löslichen Form enthielt. Bei einem ähnlichen Experimente mit dem Rückstande von B verbrauchte I, 20 CC 5,1 CC M. L. und II 30 CC 7,2 CC M. L. Die Titrirung des Narkotins ist hier gleichfalls erst dann statthaft, nachdem man dasselbe durch Ammoniak gefällt hat, nun aber auch empfehlenswerth, weil der Narkotinniederschlag mitunter unrein, namentlich gemischt mit Phosphaten, Mekonaten etc. fällt [1]).

---

1) Herr Dr. Fricker fand im Rückstande des Auszuges mitunter Differenzen bis zu 2 % vom Gewichte des Opiums, während er bei dem vom Ammoniakniederschlage des Wasserauszuges durch Aether isolirten Narkotin meistens geringere Differenzen beobachtete. Er fand z. B.

Opium aus	durch Wägung:	durch Titriren:
Türkei	6,9 %	4,99 %
Smyrna (alt)	2,3 %	2,2 %
„ (frisch)	4,7 %	4,4 %
Indien	0,48 %	0,5 %
Kultscha (gelb)	9,7 %	8,2 %
„ (braun)	7,2 %	6,5 %

Dass bei den Ammoniakfällungen gerade die mit hohem Wirkungswerth ausgestatteten Opiumbestandtheile in Lösung bleiben, erfuhr Herr Fricker, indem er die Filtrate von der Morphinfällung aus 5 Grm. Opium, nachdem er sie wieder angesäuert hatte, zu titriren versuchte. Er unterbrach den Versuch nachdem er 54,2 CC M. L. hinzugesetzt hatte und immer noch auf weiteren Zusatz ein neuer Niederschlag entstand. Gleiches Resultat erhielt er auch mit dem entsprechenden Filtrat aus persischem Opium (aus 2,5 Grm.). Auch hier musste er nach allmähligem Zusatz von 48 CC M. L. ohne zu Ende gekommen zu sein aufhören. Theilweise lässt sich dies Resultat vielleicht aus den vorhandenen Ammoniaksalzen erklären, indessen sind sie doch wohl in zu geringer Menge vorhanden, als dass sie allein das Resultat verschulden könnten.

§ 105. Bei anderen Modificationen der Guibourt'schen Methode hat man als Lösungsmittel statt Wasser verdünnte Salz- oder Essigsäure etc. angewandt. Letzteres ist bei ächtem türkischem Opium unnöthig, weil dieses alles Morphin als in Wasser lösliches Mekonat enthält. Es empfiehlt sich dasselbe aber bei schlechteren und verfälschten Opiumsorten und bei einigen Präparaten des Opiums, in welchen durch andere fremde Zusätze ein Theil des Morphins in unlösliche Verbindungsform übergeführt worden ist.

Zu den Methoden, welche auf das Opium salzsäurehaltiges Wasser wirken lassen, gehört diejenige Wittstocks [1]). Er lässt auf 10 Grm. der Drogue 80 Grm. Wasser und 20 Grm. Salzsäure bei 50° reagiren, filtrirt nach 5 Stunden [2]), versetzt das Filtrat mit 20 Grm. Kochsalz und lässt 24 Stunden stehen, um Narkotin in Gemeinschaft mit Farbstoff abzuscheiden. Nachdem letztere nach 24 Stunden

Opium	durch Wägung:	durch Titriren:
aus Opiumextract	7,85 %	6,95 %
„ Tinct. Opii spl. . . .	0,635 %	0,511 %
„ „ „ „ . . .	0,595 %	0,536 %
„ „ „ croc. . .	0,6597 %	0,5989 %
„ „ „ „ . .	0,827 %	0,752 %
„ „ „ „ . .	0,6945 %	0,682 %
„ „ „ „ . .	0,726 %	0,722 %

1) Berzelius Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. B. 6 p. 276. Vergl. auch Petermann Arch. f. Pharm. B. 177 p. 209.

2) Natürlich wird hier die ganze Menge des vorhandenen Narkotins in Lösung gebracht.

abfiltrirt und mit conc. Kochsalzlösung ausgewaschen worden, wird das Morphin mit Ammoniak präcipitirt und dasselbe durch nochmaliges Lösen in Essigsäure und Ammoniakfällung gereinigt. Bei diesem Verfahren, welches Schneider für die 6. Ausg. der. Pharmacop. Austriaca vorgeschlagen hat, gelangt durch Kochsalz leicht ein Theil des Morphins mit dem Narkotin in den Niederschlag.

Bei einem zweiten Vers. des letzteren Chemikers geschieht die Extraction mit Wasser, der Auszug wird weiter mit Kalk 10 Minuten gekocht, filtrirt, der Niederschlag mit möglichst wenig Wasser gewaschen, das Filtrat, nachdem es mit Salzsäure angesäuert worden, auf $^2/_5$ vom Gewichte des angewandten Opiums verdunstet, Morphin aus demselben durch Ammoniak gefällt und wie bei Wittstock gereinigt.

Die Anwendung des Kalkes, der einen Theil des Narkotins fällt, während er mit dem Morphin eine leichtlösliche Verbindung eingeht, ist schon früher von Thibouméry, Couërbe, Mohr[1]) und Duflos[2]) zur Opiumprüfung verwerthet worden. In neuerer Zeit ist dieselbe wiederum von Hager aufgenommen worden.

§ 106. Die Methode des letzterwähnten Autors, derer man sich häufig für Opiumprüfungen, bei welchen es auf schnelles Arbeiten ankommt, bedient[3]), ist folgende.

5 Grm. gepulvertes Opium werden mit 2 Grm. zuvor gelöschtem Aetzkalk in einem Mörser innig gemengt und unter Umschüt-

---

1) Annal. der Chem. u. Pharm. B. 35 p. 120. Mohr scheidet aus der Kalklösung das Morphin durch Salmiak ab, Vielguth (Arch. f. Pharm. B. 139 p. 308) durch Ammoniumcarbonat.

2) Im Handb. f. angew. chem. Analyse" 1871 p. 238 hat er eine andere Methode, bei der mit essigsäurehaltigem Wasser extrahirt wird, das Extract eingedampft, mit Alkohol gemengt und dann filtrirt wird. Das Filtrat wird destillirt, sein Rückstand in Wasser aufgenommen, mit essigsaurem Blei versetzt, solange ein Niederschlag entsteht, den man abfiltrirt. Nach Beseitigung des im Filtrate vorhandenen Bleiüberschusses mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen etc. wird Narkotin durch Kaliumbicarbonat in der Kälte, Morphin durch neutrales Kaliumcarbonat in der Wärme gefällt. Diese Methode benutzt Duflos auch mit geringen Modificationen zur Untersuchung der Opiumtincturen.

3) Pharm. Centralhalle Jg. 9 № 1 u. 2. Aeltere Methoden von demselben Autor, die jetzt von ihm selbst aufgegeben worden, vergl. ibid. Jg. 5 p. 223. Vergl. auch Fleury im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 6 p. 2, bei welchem das zuletzt abgeschiedene Morphin durch Oxalsäure, deren Ueberschuss man zurücktitrirt, bestimmt wird.

teln mit 50 Grm. dest. Wassers in einem Kölbchen während einer Stunde auf Kochhitze erwärmt. Die dann filtrirte Flüssigkeit wird auf möglichst kleinem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Gewicht derselben 80 Grm. beträgt und darauf im Wasserbade wieder auf 50 Grm. eingeengt. Nachdem dieser Rückstand in ein Arzneiglas (Stockglas) gegeben und erkaltet ist, fügt man 1,5 Grm. Aether und 6 Tropfen guten Benzins hinzu, die die Abscheidung des Morphins beschleunigen und das Ansetzen von Morphinkrystallen an die Glaswand hindern. Man schüttelt stark um, bringt 3,5 Grm. Salmiak in kleinen Stücken hinein (schüttelt aber erst, nachdem sich dieser aufgelöst hat) und stellt es endlich an einen kalten Ort, um nach 3 Stunden das ausgeschiedene Morphin abzufiltriren und zu wägen.

Wie Hager betont, ist die Fällung des Morphins keine ganz vollständige, sondern bleiben cc 9% desselben in der Flüssigkeit. Auch Herr Fricker hat dies bestätigt gefunden, aber auch bemerkt, dass ein Theil des Morphins sich bei späterem Stehen noch aus dem Filtrate freiwillig abscheidet, ein anderer Theil allerdings erst beim Ausschütteln mit Amylalkahol erlangt wird.

I. Von einem Opiumpulver, in welchem die in § 104 besprochene Modification von Schacht's Methode 7,154 Grm. Morphin ergeben hatte, erhielt Herr Fricker nach Hager (Chloroformbehandlung) 5,9%; das Filtrat hatte nach 3tägigem Stehen noch abgesetzt weitere 0,3%; Amylalkohol entzog dann noch 1,0%. Es waren erhalten in Summa 7,2% Morphin.

II. Bei einem zweiten Versuche gab dasselbe Opiumpulver resp. 5,81%; 0,85% und 0,73% in Summa 7,39% Morphin.

III. Smyrna-Opium mit 9,862% ergab resp. 7,3%; 1,27% und 0,56% = 9,13%.

IV. Frisches weiches Smyrna-Opium mit 7,1% resp. 6,24%; 0,80% und 0,46% = 7,50%.

V. Indisches Opium mit 1,26% Morphin resp. 0,38%, 0,07% und 0,62% = 1,07%.

Andererseits hat Hager auch darauf aufmerksam gemacht, dass das präcipitirte Morphin etwas verunreinigt fällt und zwar im Durchschnitt mit 10% fremden Stoffen. Danach würde sich der Verlust des Morphins wieder ziemlich ausgleichen und könnte für gewöhnliche Zwecke die Methode in der oben besprochenen Form verwerthet werden.

Zur Beseitigung etwa mitgefällten Narkotins (und Kodeins etc.)

wäscht Hager den getrockneten Niederschlag mit Aether oder nach einem Vorschlag Jacobson's [1]) mit Chloroform aus, welches letztere aber geringe Mengen von Morphin mit aufnimmt.

Die Resultate, welche Hager bei Vergleichung dieser Methode mit denjenigen Merk's, Couërbe's, Duflos, Schacht's etc. erhielt, bestätigen die Brauchbarkeit derselben für gute Opiumsorten.

§ 107. Schon mehrfach ist erwähnt worden, dass Morphin, welches sich der Fällung entzogen hatte, durch Ausschütteln mit Amylalkohol gewonnen werden könne; dass dem so ist hat Herr Kubly [2]) im Jahre 1866 durch in meinem Laboratorium ausgeführte Versuche dargethan. Mittelst eines Verfahrens, welches sich an meine Methode der qual. Alkaloidnachweisung anschliesst, gewann er aus Gemischen mit Speisebrei

I. von 0,077 Grm. Morphin 0,071 Grm. wieder
II. „ 0,06 „ „ 0,0558 „ „
III. „ 0,07 „ „ 0,066 „ „

Ist das Morphin von Narkotin, Kodein, Thebain, Papaverin, Narcein begleitet, so gehen auch diese Alkaloide vollständig oder theilweise (Narcein) in den Amylalkohol, lassen sich aber theils auf Grundlage ihres abweichenden Verhaltens gegen Ammoniak, theils vermöge ihrer Löslichkeit in Aether oder Chloroform von diesen trennen. Auch hiefür hat Herr Kubly einige Belege beigebracht, die ich in meinen „Beitr. z. gerichtl. Chemie“ noch vervollständigt habe [3]).

---

1) Der selbst wieder auf ältere Arbeiten von Rieger u. Fordos zurückgeführt werden muss. Rieger hat auch wohl zuerst Morphin und Narkotin durch Aether getrennt.

2) a. a. O. — Auch Schachtrupp hat ziemlich zu gleicher Zeit die Erdmann-Uslar'sche Methode der Alkaloidnachweisung zur Werthbestimmung des Opiums in Vorschlag gebracht. Vergl. Arch. f. Pharm. (2 R.) B. 132 p. 1, aber auch Hager Ph. Centralhalle Jg. 7. p. 432.

3) Cfr. p. 141, p. 146, p. 152, p. 165. Ich erhielt aus einem Gemenge von 0,025 Grm. Narkotin und 0,0187 Grm. Morphin durch Benzin 0,0236 Grm. Narkotin und durch Amylalkohol 0,0225 Grm. Alkaloid (grösstentheils Morphin) wieder. Aus einem Gemenge von 0,025 Grm. Narkotin, 0,023 Grm. (entwässertem) Kodeïn u. 0,0187 Grm. Morphin erhielt ich durch Benzin 0,0381 Grm. Narkotin und Kodein, die durch Ammoniakfälllung in 0,021 Grm. Narkotin u. 0,171 Grm. Kodeïn getrennt wurden und durch Amylalkohol 0,032 Grm. eines Gemenges von Morphin und Kodeïn, aus dem gleichfalls das Morphin durch Ammoniakfällung hätte isolirt werden können.

Wir haben namentlich auch bewiesen, dass die Trennung des Morphins von Narkotin, Kodein, Thebain auch dadurch gelingt, dass man vor der Behandlung mit Amylalkohol mit Benzin ausschüttelt, in welches die 3 letztgenannten Alkaloide, aber nicht Morphin übergeht.

Indem Herr Kubly eine solche successive Behandlung vornahm, konnte er

I. aus 12,338 Grm. Opiumtinctur gewinnen Morphin 0,163 Grm. (gewogen — titrirt 0,162 Grm.)

II. aus 13,235 Grm. einer andern Tinctur 0,149 Grm. (gewogen — titrirt 0,1589 Grm.)

Das durch Amylalkohol mit isolirte Narcein war zuvor durch warmes Wasser entzogen worden.

Wenn ich nun auch nicht geneigt bin das Ausschüttelverfahren, sowie wir dasselbe jetzt beherrschen, für gewöhnlich zur Werthbestimmung des Opiums zu gebrauchen, so bediene ich mich desselben doch, wie bereits in § 102 gezeigt wurde, da wo es darauf ankommt, die Fehler der auf Fällung beruhenden Methoden zu eliminiren. Seine grösste Bedeutung hat aber dieses Ausschüttelverfahren für die Untersuchung solcher Opiumpräparate, in deren Auszügen Ammoniak keine oder ungenügende Fällung hervorruft.

§ 108. Ich recapitulire das bisher Gesagte dahin, dass ich mich, wenn ich schnell eine Opiumprüfung vornehmen will, der Methode Hagers, wenn ich sie möglichst genau haben will, der Methode Schacht's mit den verschiedenen Abänderungen und namentlich mit der durch Mayer's Titrirmethode gebotenen Controlle, bedienen werde. Für die Untersuchung von galenischen Opiumpräparaten werde ich, solange es möglich ist, gleichfalls das Schacht'sche Verfahren benutzen, in allen anderen Fällen des Ausschüttelverfahrens mit darauffolgender Ammoniakfällung resp. Aether oder Chloroformbehandlung und Titrirung. Wie sich diese bei den einzelnen Opiumpräparaten verwerthen lassen, soll auf Grundlage der von Fricker erworbenen Resultate in den folgenden §§ gezeigt werden.

§ 109. Unter den galenischen Präparaten des Opiums kann das gewöhnliche Extractum ohne Bedenken nach den in § 102 und 103 besprochenen Methoden untersucht werden. Man nimmt 2—3 Grm. desselben in Arbeit und muss gegen 15—20% Morphin und 6—9% Narkotin finden. Bei der Behandlung mit Wasser beachte man auch, wieweit das Präparat darin löslich ist. Bei gu-

tem Extract dürfen nur einige Procente ungelöst zurückbleiben. Herr Fricker fand in aus türkischem Opium dargestellten Extract 4,19—4,94% Unlösliches, 16,24—17,42% Morphin und 6,95—8,57% Narkotin. Bei den Opiumsalben, welche wie diejenige der Pharm. German. und Gallica aus Fett und Opiumextract bestehen, ferner beim Liniment. camphoratum cum opio und narcoticum der Franzosen, dem Unguentum Gallae cum Opio der Engländer nimmt man zuvor durch Behandeln mit Petroleumaether das Fett fort, das man nach Verdunsten des Petroleumaethers wägen kann [1]). Desgleichen bei den Opium- und Morphinsuppositorien [2]) der Amerikaner. Von den Pilul. odontalg. der Pharm. German. ist schon in § 31 gesprochen, in denselben (14,027 Grm.) fand Herr Fricker 0,14% Morphin und 0,37% Narkotin, wie Ungt. Opii (30—32 Grm.) derselben Pharm. resp. 0,38% und 0,40% Morphin, 0,47% und 0,50% Narkotin. In (8,3 Grm. und 7,02 Grm.) Morphinsuppositorien der United States Pharm. fand sich resp. 1,35 und 1,52% Morphin, bei den Opiumsuppositorien (8—10 Grm.) derselben 1,1% und 0,99%.

§ 110. Die gewöhnliche mit Weingeist bereitete Opiumtinctur desgl. Enema Opii und Extr. Opii fluidum der englischen und Collyrium Opiatum der französischen Pharmacopöe. verdunstet man zunächst im Wasserbade zur Trockne und kann dann den Rückstand wägen, welcher bei den Extractis der deutschen, russischen, schweizer u. a. Pharmacopöen cc 6,6% vom Gewichte der Tinctur betragen muss. Der Rückstand kann gleichfalls nach § 102 und 103 untersucht werden. Letzteres darf auch vom Acetum Opii und der Tinctura Opii acetata der United States Pharmacop. etc. gesagt werden, bei dem man aber auch nur auf etwa $^1/_4$ vom ursprünglichen Volum eindampft und dann direct mit Ammoniak fällt etc. Selbstverständlich muss man hier mehr Narkotin wie bei den gewöhnlichen Auszügen des Opiums finden. Auch die Tinctura Opii deodorata verdunstet man und fällt dann erst. Bei dieser letzteren muss der Gehalt an Narkotin gering sein. Aus der Tinctura Opii simplex der russischen Pharmacopöe (25—35

1) Derselbe beträgt beim Unguentum der deutschen Pharmacopöe gegen 77%. Was vom Wachs durch Petroleum nicht gelöst wird, hindert die Extraction nicht, wenn diese bei gewöhnlicher Temperatur geschieht.

2) Cacaofett löst sich vollständig in Petroleumaether.

Grm. verarbeitet) isolirte Herr Fricker 0,88—0,94 % Morphin und 0,51—0,56 % Narkotin. Aus Tinctura Opii acetata der amerikanischen Pharmacopöe schied er bei 2 Versuchen mit resp. 18,62 und 17,86 Grm. 0,6723 % und 0,64 % Morphin, 0,7965 % und 0,72 % Narkotin ab, aus Acetum Opii (20 Grm. verbraucht) 0,752 % und 0,67 % Morphin, 0,884 % und 0,615 % Narkotin, aus Tinctura Opii deodorata (26—36 Grm. verbraucht) 0,49 % und 0,40 % Morphin, 0,26 % und 0,29 % Narkotin, aus den (fermentirten) Blak drops (8,4—20 Grm.) resp. 1,1 %, 1,5 % Morphin, aus denen des französischen Codex 0,49 % Morphin.

§ 111. Die Tinctura Opii crocata und der Opiumwein der Amerikaner lassen sich gleichfalls nach Schacht prüfen, aber bei ihnen ist bereits die Ausschüttelung der Filtrate mit Amylalkohol dringend anzurathen, weil nicht unbeträchtliche Morphinmengen ungefällt bleiben. Herr Fricker untersuchte das Laudanum (cc 15 Grm. zu einem Vers.) zweier hiesiger Apotheken und fand im einen 0,47—0,58 %, im anderen 0,399—0,46 % Morphin neben resp. 0,599—0,75 % und 0,68—0,72 % Narkotin [3]).

§ 112. Beim Pulvis Doweri rathe ich zunächst eine Behandlung mit Weingeist von 85 % vorzunehmen und den dabei ungelöst bleibenden Antheil zu wägen. Letzterer setzt sich aus den unlöslichen Bestandtheilen des Opiums und dem Kaliumsulfat (-nitrat der spanischen Pharm.) resp. Milchzucker zusammen, welche dem Opium- und Brechwurzelpulver beizumengen waren; sie werden gegen 88—90 % vom Gewichte der gewöhnlichen Mischung, 92 % von demjenigen ihrer Trockensubstanz ausmachen. Nachdem man den Alkoholauszug verdunstet hatte, kann man aus dem Rückstande desselben die Alkaloide durch schwefelsäurehaltiges Wasser ausziehen und das Filtrat nach Schacht weiter bearbeiten. In dem in Aether löslichen Antheile des Ammoniakniederschlages wird sich neben dem Narcotin ein Theil des Emetins vorfinden. Bei 2 Versuchen mit resp. 16,67 und 6,54 Grm. Pulvis Doweri der russischen Pharmacopöe erhielt Herr Fricker 0,4 % und 0,38 % Morphin, 0,64 % und 1,33 % des Emetin = Narkotingemenges.

§ 113. Die Pilulae Opii sowie die Pilulae Saponis

3) Der geringe Alkaloidgehalt erklärt sich aus dem Vorhandensein der Zimmt- und Nelkengerbsäure, welche einen Theil der Alkaloide in schwerlösliche Verbindungen überführen.

compositae der United States Pharmacopöe etc. kann man zerstossen und mit verd. Schwefelsäure in eine Flasche bringen, um die freigemachten Fettsäuren durch Petroleumaether zu extrahiren. Nachdem aus dem Extractionsrückstande noch der anhängende Petroleumaether verflüchtigt worden, verdünnt man mit Wasser und fällt nach Schacht etc. Herr Fricker fand bei Bearbeitung von 2,57 Grm. und 3,22 Grm. 7,06 % und 7,2 % Morphin, 8,6 % und 6,4 % Narcotin. Die Suppositoria Plumbi et Opii derselben Pharmacopoe entfettet man (10—15 Grm.) erst mit Petroleumaether, mengt dann mit verd. Schwefelsäure und untersucht nach § 102 und 103, nachdem das Bleisulfat abfiltrirt worden auf die durch Ammoniak fällbaren Alkaloide. Herr Fricker fand in ihnen 0,26 % und 0,31 % Alkaloidniederschlag.

§ 114. Aus der Tinctura Opii benzoica, camphorata und verwandten Mischungen, kann man durch Ausschütteln mit Petroleumaether, Camphor und Anisoel fortnehmen, die man nach dem Verdunsten bei Zimmertemperatur, welches allerdings nicht ohne Verlust abgeht, wägt. Sodann folgende Ausschüttelungen mit Chloroform liefern vorzugsweise die Benzoësäure (mit sehr wenig Alkaloiden) die mit Petrol. und Chloroform erschöpfte Flüssigkeit untersucht man nachdem sie im Wasserbade concentrirt worden nach § 102 u. 103 oder wenigstens auf die vorhandenen Morphin und Narcotin. Herr Fricker fand in der hier vorräthigen Tinctur (60 Grm. verarbeitet) 1,98 % Camphor und Anisoel (statt 2,08), 2,01 % — 2,08 Benzoësäure (statt 2,08) und 0,0447—0,0449 % Morphin plus Narcotin. Eine Trennung beider musste unterbleiben.

§ 115. Aus dem Syrupus Opii et Morphii sulfurici (acetici), den Trochisci Opii und Morphii der Pharm. germ. und anglica, den Trochisci Glycyrrhizae et Opii, den opiumhaltigen Latwergen (Theriak), dem opiumhaltigen Elixir pectorale muss, nachdem sie mit Wasser verdünnt resp. ausgezogen und nachdem sie mit Ammoniak versetzt wurden das Alkaloid durch Amylalkohol ausgeschüttelt werden. Zur Erschöpfung muss man diese Procedur mindestens 4mal mit je $^1/_4$—$^1/_3$ Vol. Amylalkohol vornehmen. Die nach Abdunsten der Amylalkoholextracte bleibenden Rückstände kann man weiter nach § 102 und 103 bearbeiten. Auch die Trochisci Morphii cum Ipecacuanha der Engländer kann man so vorbereiten, um dann die Alkaloide weiter nach § 112 zu untersuchen. Aus dem Syrupus cum Codeina kann man das Alkaloid durch Chloroform oder Benzin ausschütteln.

Im Theriak der deutschen Pharmacopöe wies Herr Fricker 0,024—0,03 % Alkaloid nach, im Syrupus opiatus der russischen 0,032—0,035 % Alkaloid.

§ 116. In ähnlicher Weise verfährt man mit den Mohnköpfen des Decoctum Papaveris und dem Syrupus capitum papaveris (diacodii). Erstere werden (50—100 Grm.) zunächst einige Male mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt und dann mit den colirten im Wasserbade concentrirten und alkalisch gemachten Auszügen die Ausschüttelungen vorgenommen. Herr Fricker isolirte aus den Mohnfrüchten 0,109—0,129 % [1]), aus dem Syrupus 0,021—0,027 % Alkaloid.

§ 117. Das Emplastrum opiatum und Opii aromaticum pulvert man so fein wie möglich, erschöpft bei gewöhnlicher Temperatur mit schwefelsäurehaltigem Wasser und lässt dann die in § 115 geschilderte Amylalkoholausschüttelung folgen.

§ 118. Die Methode Kiefer's, welche in einem Titriren des Morphins mit Kaliumeisencyanid besteht [2]), ist von allen, welche sie controlirt haben, einstimmig verworfen worden [3]). Ich will desshalb nicht weiter auf sie eingehen, desgl. nicht auf Dublanc's Methode der Gerbsäurefällung, auf Stein's Verfahren, welches auf die Reduction der Jodsäure sich basirt [4]), endlich nicht auf Graham's dialytisches Verfahren, welches von Schacht jun. geprüft worden ist.

XII.

Chelidonium und seine Präparate.

§ 119. In der Schöllkrautpflanze finden sich die beiden Alkaloide Chelidonin und Chelerythrin (Sanguinarin), von denen ersteres reichlicher im Kraute, letzteres in der Wurzel angetroffen wird.

---

1) Daraus aber nur 0,04 % Narkotin und 0,03 % Morphin.

2) Annal. d. Ch. u. Ph. B. 103 p. 271.

3) Vergl. namentlich Schacht jun. a. a. O. p. 65.

4) Arch. f. Pharm. B. 198 p. 150. Dasselbe wird in der Ztschr. f. anal. Chem. Bd 11 p. 331 gelobt. Vergl. ferner Miller im Pharm. Journ. 3. Ser. T. 2 p. 465.

Von anderen officinellen Droguen enthält auch die Sanguinaria canadensis das letzterwähnte Alkaloid. Wenn wir auch bislang pharmacologische Experimente über die Wirkungen beider Alkaloide nicht aufzuweisen haben, so darf doch wohl angenommen werden, dass sie wenigstens theilweise die Wirkungen des Schöllkrautes bedingen und man kann desshalb auch wohl, wenn dieses recognoscirt werden soll, sich an das Vorkommen seiner Alkaloide halten.

§ 120. Zum Zweck der qualitativen Ermittelung wird die meisten Angriffspunkte des Sanguinarin darbieten, weil es leichter durch Reagentien dargethan werden kann. Nach § 2. vorbereitete Auszüge geben es, nachdem sie ammoniakalisch gemacht sind, an Petroleumaether, Benzin, Chloroform und Amylalkohol ab neben einem Körper, der sich in conc. Schwefelsäure und Fröhde's Reagens violett auflöst. Das Chelidonin, welches nur bei Gegenwart von Zucker violett wird, geht vorzugsweise in Amylalkohol über. Von Eigenschaften des Sanguinarins, durch welche man seine Gegenwart darthun kann, ist abgesehen von der Fällbarkeit durch die meisten Alkaloidreagentien (die meisten Niederschläge sind orange bis ziegelroth) die Fluorescenz in Violett zu erwähnen, die es bei seiner Aether- und Amylalkohollösung erkennen lässt (Chelidonin ist in Aether fast unlöslich) und die Fluorescenz in Roth, welche das Chlorhydrür des Alkaloides selbst bei Verdünnung 1 : 2000 besitzt. Desgleichen sind zu nennen die gelbrothe Färbung mit der es sich in conc. Schwefelsäure löst; die tiefblutrothe, welche es vorübergehend mit Salpetersäure annimmt; der orangegelbe Niederschlag den Chlorgas in der salzsauren Lösung hervorruft.

§ 121. Auch für das Chelidonium kann man, wie College E. Masing kürzlich bewiesen hat, zum Zweck der Werthbestimmung nach Mayer titriren, wobei man allerdings vorläufig nicht ganz im Stande ist zu entscheiden, ob das gefundene Alkaloid Chelidonin oder Chelerythrin oder endlich ein dritter bisher unbekannter Körper ist. Bei den Untersuchungen von Herrn Masing hat sich wenigstens soviel ergeben, dass die Titrirung in Auszügen, welche nach § 6 angefertigt worden sind, bei gleichem Material gleiche Werthe ergeben.

Herr Masing verbrauchte bei Auszügen aus frischem Kraute und Wurzeln 1 : 10, von denen jedesmal 25 CC angewandt wurden

Theil.	Datum des Einsammelns.	Feuchtigkeitsgehalt in pCt.	auf je 25 CC Auszug M. L. I.	II.	III.
Kraut	30. Mai		1,5 CC	1,6 CC	1,6 CC
Wurzel	„	—	0,6 „	0,6 „	0,6 „
Kraut	1. Juni	85,0	0,6 „	0,6 „	0,6 „
Wurzel	„	84,4	0,5 „	0,56 „	0,5 „
Kraut	3. Juni	85,1	0,4 „	0,4 „	0,45 „
Wurzel	„	81,6	0,5 „	0,56 „	0,5 „
Kraut	5. Juni	—	1,2 „	1,2 „	1,18 „
Wurzel	„	—	1,0 „	1,1 „	1,1 „
Kraut	6. Juni	85,4	1,1 „	1,05 „	1,08 „
Wurzel	„	81,8	1,2 „	1,15 „	1,11 „
Kraut	20. Juni	85,1	1,2 „	1,2 „	1,2 „
Wurzel	„	81,4	0,82 „	0,85 „	0,85 „
Kraut	25. Juni	83,4	1,4 „	1,4 „	1,45 „
Wurzel	„	80,7	1,0 „	1,0 „	1,0 „
Kraut	4. Juli	83,2	1,25 „	1,3 „	1,3 „
Wurzel	„	78,0	1,2 „	1,2 „	1,26 „ [1]

Ebenso stimmen die mit gleichem Material aus der getrockneten Pflanze angefertigten Titrirungen unter einander gut überein. Auch hier hatte Herr Mag. Masing 10 Grm. des frischen Krautes zum Trocknen gelegt und dann nach § 6 Auszüge aus demselben mit 25 CC säurehaltigen Wasser und 75 CC Alkohol bereitet, welche nach Beseitigung des Weingeistes durch Wasserzusatz wiederum ihr früheres Volum erhielten. Auf je 25 CC dieser Auszüge wurden verlangt

Theil.	Datum des Einsammelns.	M. L. I.	II.	III.
Kraut	1. Juni	0,5 CC	0,5 CC	0,46 CC
Wurzel	„	0,3 „	0,34 „	0,36 „
Kraut	3. Juni	0,6 „	0,6 „	0,67 „
Wurzel	„	0,48 „	0,5 „	0,52 „
Kraut	6. Juni	0,5 „	0,5 „	0,5 „
„	20. Juni	0,65 „	0,67 „	0,7 „

1) Die Versuche bis zum Juni incl. wurden mit dem Kraute aus einem hiesigen Garten, die späteren mit im Domgraben eingesammelten angestellt. Zur Erläuterung der auf den ersten Blick überraschenden Differenzen diene, dass das Kraut am 30. Mai eben die ersten Blüthen entfaltet hatte und dass dasjenige vom 20. Juni die ersten Früchte völlig ausgebildet hatte. Die Versuchsreihe, welche fortgesetzt werden soll, ist schon insofern interessant, als sie ein merkwürdiges Sinken des Alkaloidgehaltes während der Blütheperiode und ein schnelles Steigen nach Schluss derselben erkennen lässt.

Theil.	Datum des Einsammelns.	M. L. I.	II.	III.
Wurzel	„	0,78 „	0,8 „	0,8 „
Kraut	25. Juni	1,18 „	1,2 „	1,15 „
Wurzel	„	1,0 „	0,95 „	0,92 „ [1])

Will man nun aus dem Verbrauch Mayer'scher Lösung das Alkaloidquantum berechnen, so wird man sich erinnern müssen, dass die Aequivalente der beiden bekannten Schöllkrautalkaloide nicht bedeutend von einander differiren. Für das Sanguinarin berechnet Naschold[2]) dasselbe zu 297, für das Chelidonin würde man nach den jetzigen Annahmen 335 oder 337 ansetzen. Ein Quecksilberjodid des letzteren ist bisher nicht untersucht worden; für das Sanguinarin ist nach den Untersuchungen Nascholds die Existenz von mehreren Doppeljodiden wahrscheinlich, von denen er leider nur das für uns unwesentliche, aus neutraler Lösung gefällte analysirt hat. Die aus saurer Lösung praecipitirte Verbindung hat er leider nicht weiter zerlegt, er sagt nur von ihr, dass sie in Alkohol äusserst schwer löslich sei und denselben beim Erwärmen gelb färbe. Als Herr Masing den in sauren Chelidoniumauszügen entstehenden Niederschlag abfiltrirte und längere Zeit mit Wasser auswusch, beobachtete er, dass ein Theil desselben schon bei einer Maceration mit Alkohol gelöst wurde, während ein rothbraunes Pulver hinterblieb, von dem ich annehmen muss, dass es ein bei Einwirkung von Wasser entstandenes Zersetzungsproduct des Sanguinarindoppeljodides repräsentirt. Nach länger fortgesetzter Einwirkung von Alkohol scheint es zum grössten Theil aus Quecksilberjodid zu bestehen, denn 1,1541 Grm. desselben gaben 0,7997 Grm. Quecksilbersulfurat (anstatt 0,67 Grm.) und 0,1476 Grm. lieferten 0,061 Grm. desselben (anstatt 0,083 Grm.). In dem in Alkohol löslichen Theile vermuthe ich das Chelidonindoppeljodid, verunreinigt mit geringen Mengen unzersetzten Sanguinarindoppeljodides. Bei den Analysen des Herrn Masing ergaben I, 03390 Grm. der in Alkohol löslichen Substanz 0,0925 Grm. HgS; II, 0,6687 Grm. 0,1796 Grm. HgS; III, 0,6951 Arm. 0,2352 Grm. HgS; IV, 0,6291 Grm. 0,194 Grm. HgS; V, 0,5652 Grm. 0,1431 Grm. HgS. Unter Voraussetzung, dass die Chelidonindoppelverbindung $C^{19}H^{18}N^3O^6J + HgJ^2$ zusammengesetzt wäre, hätte

1) Der Alkaloidgehalt verringert sich während des Trocknens um ein Geringes.

2) Journ. f. pr. Chem. B. 106 p. 385.

I, 0,093 Grm.; II, 0,183 Grm.; III, 0,190 Grm.; IV, 0,172 Grm. und V, 0,155 Grm. HgS liefern müssen. Man darf danach vorläufig wohl annehmen, dass 1 CC M. L. 0,01675 Chelidonin, wie dass er 0,01485 Grm. Sanguinarin fälle [1]).

§ 122. Eine Trennung von Chelidonin und Chelerythrin liesse sich vielleicht auf Grundlage dieses ungleichen Verhaltens ihrer Quecksilberdoppeljodide gegen Wasser und Alkohol versuchen. Man versetzt den Auszug mit der zur Fällung nöthigen Menge von M. L., der entstehende Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, mit Alkohol ausgezogen und sowohl der darin unlösliche Rückstand, wie der nach Verdunsten des Alkoholauszuges erhaltene gewogen. 100 Theile des letzteren würden 347 Theile Chelidonin, 100 Theile des ersteren 65,4 Sanguinarin vermuthen lassen.

I. 2,0853 Grm. des aus dem Krautauszuge erhaltenen Niederschlages trennte Herr Masing in 1,1541 Grm. unlösliche (0,753 Grm. Sanguinarin) und 0,9312 Grm. lösliche Substanz (0,323 Grm. Chelidonin).

II. 1,9357 Grm. desselben in 1,1489 Grm. Unlösliches (0,751 Grm. Sanguinarin) und 0,7868 Grm. Lösliches (0,273 Grm. Chelidonin).

III. 1,0834 Grm. Niederschlag aus dem Wurzelauszuge gab ihm 0,3837 Grm. Unlösliches (0,251 Grm. Sanguinarin) und 0,6997 Grm. Lösliches (0,242 Grm. Chelidonin).

IV. 0,5088 Grm. desselben resp. 0,1476 Grm. (0,096 Grm. Sanguinarin) und 0,3612 Grm. (0,125 Grm. Chelidonin).

Leider reichte die Zeit nicht mehr aus, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. Vorläufig muss man hich damit begnügen anzugeben, dass bei gutem getrocknetem Schöllkraut das nach § 6 Lösliche aus 1 Grm. Kraut mindestens 2 CC M. L. sättigen muss und dass Schöllkraut nur dann für pharmaceutische Zwecke eingesammelt werden sollte, wenn 2,5 Grm. des frischen Krautes, nach § 6 vorbereitet, mindestens 1 CC M. L. zur Fällung des Alkaloides in Anspruch nehmen.

§ 123. Die Untersuchung der Essentia und Tinctura Chelidonii würde man, nachdem der Alkohol abdestillirt und wie-

---

1) Das von Naschold dargestellte Doppeljodid von der Zusammensetzung $4\,(C^{17}H^{16}NO^4J + HgJ^2) + C^{17}H^{16}NO^4J$ kann hier nicht vorliegen, weil es, nach seiner Beschreibung zu urtheilen, haltbarer als das unserige ist. Vorausgesetzt, dass es entstände, so würde es den Wirkungswerth der M. L. um $^1/_5$, also auf 0,0178 Grm pro 1 CC erhöhen.

der durch schwefelsäurehaltiges Wasser ersetzt worden, nach § 121 ausführen, das Extractum Chelidonii untersuchen, nachdem dieses in dem 10 fachen Quantum schwefelsäurehaltigen Wassers gelöst wurde.

XIII.

Canthariden und ihre Präparate.

§ 124. Als blasenziehender Bestandtheil der spanischen Fliege und verwandter Insecten ist das Cantharidin zu nennen.

Eine Abscheidung desselben für qualitative Prüfung kann in ähnlicher Weise wie die in § 128 zu beschreibende Gewichtsbestimmung ausgeführt werden. Erkannt wird das Cantharidin an den farblosen Krystallen, in denen man es erhält. Dieselben sollen in Wasser, verdünntem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumaether schwerlöslich sein, leichter löslich in Aether und namentlich in Chloroform, recht leichtlöslich in Kalilauge, mit der das Cantharidin eine chemische Verbindung eingeht. Cantharidin muss ferner als eine sehr beständige Substanz erklärt werden, welche auch durch concentrirtere Säuren nicht verändert wird und als deren besondere charakteristische Eigenschaft die blasenziehende hervorzuheben ist. Letztere kann mit 0,0001 Grm. des Cantharidins nach constatirt werden.

§ 125. Eine Werthbestimmung der spanischen Fliegen und der sie enthaltenden Gemische wird meistens mit einer Quantitätsermittelung des Cantharidins zusammenfallen. Nur in solchen Fällen, bei denen es sich um gröbere Verfälschungen z. B. des Cantharidenpulvers mit bereits ihres wirksamen Bestandtheiles beraubten Insecten oder eine Beschwerung desselben mit Fett u. dergl. handelt, kann man auch auf die leichter ausführbare Bestimmung ihres Fettgehaltes recurriren.

Was letzteren angeht, so habe ich ihn in 3 Sorten guten Cantharidenpulvers zu resp. 11,6 %, 12,8 % und 12,2 % ermittelt. Ich empfehle zu derartigen Bestimmungen Petroleumaether anzuwenden, weil derselbe so gut wie kein Cantharidin und keinen Farbstoff mit aufnimmt. Das mit diesem Lösungsmittel isolirte

Fett der spanischen Fliegen ist gelblich, bei gewöhnlicher Temperatur butterartig und bewirkt in der Quantität von 0,1 Grm. angewendet bei 12stündigem Liegen keine Hautröthung.

§ 126. Die quantitative Bestimmung des Cantharidins in den spanischen Fliegen ist von verschiednen Autoren versucht. Procter [1]) liess zu diesem Zweck das Pulver mit Chloroform extrahiren, welches neben Cantharidin besonders noch Fett auflöst. Letzteres wurde nach dem Abdunsten des Lösungsmittels und nachdem das Cantharidin auskrystallisirt war, durch Fliesspapier aufgesogen und das Cantharidin nach erneuertem Krystallisiren aus Chloroform und wenig Alkohol gewogen. Gegen dies Verfahren ist einzuwenden, dass 1) aus manchen Canthariden durch Chloroform nicht die ganze Menge des blasenziehenden Stoffes gelöst wird [2]), dass 2) durch das mechanisch abgetrennte Fett ein Theil desselben entführt und dass 3) das den Krystallen anhängende Fett auch durch das Umkrystallisiren nicht beseitigt wird. Den letzterwähnten dieser Missstände hat neuerdings auf Grundlage eines Vorschlages von Tichburne Genevois dadurch ausgeschlossen [3]) dass er dem Gemische von Fett und Cantharidin, welches nach Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibt, ersteres durch Schwefelkohlenstoff entzog. Er hat dabei nur übersehen, dass, wie schon Bluhm vor 9 Jahren in meinem Laboratorium fand [4]), Cantharidin in Schwefelkohlenstoff nicht unlöslich ist und dass für das zum Auswaschen benutzte Quantum letzterer Flüssigkeit eine Correctur (siehe später) angebracht werden muss. Geschieht dies, so kann in einzelnen Fällen, aber nicht immer, die Bestimmung richtige Resultate geben [5]).

---

1) N. Repert. f. Pharm. 1862 B. 1 p. 267.

2) Bluhm „Ein Beitrag zur Kenntniss des Cantharidins." Diss. Dorpat 1865. p. 23. Wenn z. B. nur während des Trocknens der spanischen Fliegen etwas Ammoniak entstanden und aus diesem cantharidinsaures Ammonium hervorgegangen ist, kann die Extraction nicht vollständig sein. Uebrigens kommen da auch noch andere Dinge zur Geltung, welche wir vorläufig nicht beurtheilen können. Bluhm hat aus einer Sorte Canthariden durch Chloroform nur etwa die Hälfte des wirklich vorhandenen Cantharidins ausziehen können.

3) Ztschr. d. oestreich. Apothekervereins Jg. 1874 B. 12 p. 16.

4) a. a. O. p. 23 Anm. u. p. 45.

5) Bei manchen spanischen Fliegen lässt sich nach Erschöpfung mit Chloroform noch Cantharidin nachweisen, wenn man den wieder getrockneten Rückstand dem später zu erwähnenden Bluhm-Rennard'schen Prüfungsverfahren unterwirft. Aber ich kann nicht verschweigen, dass mir neuerdings eine Sorte

§ 127. Schon früher hatte Robiquet auf Grundlage der Erfahrung Beaupail's [1]), derzufolge Cantharidin den spanischen Fliegen durch Wasser entzogen und aus dem eingedickten Auszuge durch Alkohol nicht gefällt werden kann, so experimentirt, dass er nach Fällung fremder unwirksamer Stoffe des Wasserauszuges durch Alkohol, die Wasser-Alkohollösung zur Extractdicke verdunstete und dann mit Aether erschöpfte. Dem nach Verflüchtigung des Aethers hinterbleibenden Cantharidin wurden vor der Wägung kleine Mengen anhängender gelber Materie durch kalten Alkohol entzogen [2]). Auch gegen dieses Verfahren muss die Beobachtung Bluhm's und Radecki's [3]) angeführt werden, der zufolge 1) aus vielen Canthariden Wasser nicht alles Cantharidin fortnimmt und 2) letzteres in kaltem Alkohol nicht ganz unlöslich ist. Diese Verwürfe treffen auch eine Modification der letzteren Methode, welche Warner benutzt hat und bei welcher er vor der Behandlung mit Aether den Wasser-Alkoholauszug unter Zusatz von Thierkohle vollständig austrocknete [4]).

§ 128. Um die Gesammtmenge des Cantharidins der spanischen Fliege und zwar jeder vorkommenden Waare zu ermitteln, hat Bluhm folgendes Verfahren angewandt. Die gepulverten Insecten, von denen man gegen 25—30 Grm. in Arbeit nimmt, werden mit $^1/_5$—$^1/_3$ ihres Gewichtes gebrannter Magnesia innig vermengt und mit Wasser zu dünnem Brei angerührt. Dieses Gemenge wird unter häufigem Umrühren im Wasserbade zur Trockene gebracht, feingepulvert, mit Schwefelsäure übersättigt und durch Aether so lange ausgezogen, als dieser etwas aufnimmt. Die vereinigten Aetherlösungen werden mit Wasser gewaschen, dann destillirt, wobei ein Rückstand, vorzugsweise aus Cantharidinkrystallen und Fett bestehend hinterbleibt. Letzterer wird, nachdem er mindestens 24 Stunden möglichst kalt gestanden hat, mittelst Schwefelkohlenstoff auf ein sehr kleines, zuvor gewogenes Filter gebracht, mit Schwefelkohlenstoff das Fett und dann mit Alkohol von 90 %

Cantharidenpulver vorlag, in der ich mittelst des Verfahrens 0,357 % und nach dem später zu besprechenden 0,351 % auffand, also alles Wirksame extrahiren konnte.

1) Annal. de Chimie T. 48 (1803) p. 29.

2) ibid. T. 76 p. 302.

3) a. a. O. p. 20, ferner Radecki „Die Cantharidinvergiftung." Diss. Dorp. 1866, und mein Referat in der Pharm. Ztschr. f. Russland Jg. 1867 B. 6 p. 9.

4) Vierteljahresschrift f. pr. Pharm. B. 6 p. 87.

bis 93 % Fr. geringe Menge einer fremden gelben Substanz ausgewaschen. Wenn man richtig operirt, so sind hiezu nicht mehr als 5—10 CC Schwefelkohlenstoff und 5—10 CC Alkohol erforderlich. Man rechnet für 10 CC des ersteren dem nach dem Trocknen gewogenen Cantharidin 0,0018 Grm., für 10 CC Weingeist 0,0077 Grm. hinzu. Bluhm corrigirte für 10 CC Schwefelkohlenstoff 0,008 Grm. und für 10 CC Weingeist 0,0024 Grm. Rennard hielt letztere Zahl für zu gering. Die obigen Werthe habe ich gefunden, indem ich eine gewogene Menge Cantharidin mit Fett mischte, auf dem Filter mit 100 CC Schwefelkohlenstoff und dann mit 100 CC Weingeist bei 17° auswusch. Nach der Behandlung mit jedem der beiden Lösungsmittel wurde getrocknet, gewogen und der Verlust an Cantharidin berechnet. Er betrug nach der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs 0,0180 Grm., nach der des Weingeistes 0,0777 Grm.

Renard [1]) veränderte obige Methode zweckmässig dahin, dass er die mit Magnesia ausgetrockneten und gepulverten Massen zunächst mit cc 30 Grm. Chloroform durchtränkte, unter Abkühlung verd. Schwefelsäure (statt derer ich Salzsäure vorziehe) zusetzte und endlich mit Aether erschöpfte. Ich habe mich endlich neuerdings überzeugt, dass sich das Cantharidenpulver vor dem Zusammenbringen mit Magnesia zweckmässig entfetten lässt und zwar mit Petroleumaether (§ 125). Man spart sich unter diesen Umständen die spätere Behandlung des isolirten Cantharidins mit Schwefelkohlenstoff.

Ich fand, indem ich Canthariden mit Fett versetzte und auf dem Filter mit Petroleumaether auswusch, dass 100 CC des letzteren 0,0108 Grm. Cantharidin lösen. Da nun für 25—30 CC Cantharidenpulver 100 CC Petroleumaether zur Entfettung ausreichen, kann man das später gefundene Quantum Cantharidin auf Grundlage obiger Zahl corrigiren.

Nach dieser Modification der Methode fand ich in einem Cantharidenpulver 0,348 %, während die Bluhm-Rennard'sche Methode 0,331 % ergeben hatte.

Demnach empfehle ich jetzt folgenden Modus der Untersuchung: 1) völlige Erschöpfung des Pulvers (25—30 Grm.) mit Petroleumaether, wobei der Auszug destillirt, das Fett gewogen werden kann, und für 100 CC Petroleumaether 0,0108 Grm. Cantharidin in Rech-

1) „Das wirksame Princip im Destillate der Canthariden." Diss. Dorpat. 1871.

nung gebracht werden. 2) Behandlung des wiedergetrockneten Pulvers mit $^1/_5$ Gew. Magnesia [2]) und Wasser nach Bluhm. 3) Durchtränken des gepulverten Rückstandes mit 25—30 Grm. Chloroform, Zumischen von verd. Salzsäure bis zu stark starksaurer Reaction. 4) Ausschütteln mit cc 30 Grm. Aether, was mit neuen gleich grossen Mengen mindestens 3mal wiederholt werden muss. 5) Verdunsten der abgehobenen Aetherauszüge, nachdem sie mit Wasser geschüttelt und dieses wieder abgetrennt worden. 6) Wägen des mit Hülfe von Weingeist auf ein ganz kleines, zuvor tarirtes Filter gebrachten, dort mit Weingeist und zuletzt mit 2—3 CC Wasser ausgewaschenen Cantharidins, nach dem Trocknen bei 100°. 7) Correctur für je 10 CC Weingeist 0,0077 Grm. und für je 1 CC Wasser 0,0005 Grm. Auch diese Zahl fand ich durch Behandeln zuvor entfetteten Cantharidins mit Wasser auf dem Filter bei 17°, wobei 100 CC des letzteren 0,0048 Grm. gelöst hatten.

§ 129. Wenn man das Fluidextract of Cantharids zu untersuchen hat, so kann man dieses, nachdem man mit Salzsäure angesäuert hat, sogleich mit einem Gemenge von Aether und Chloroform (1 : 4) ausschütteln und weiter wie oben verfahren. Man nimmt zu einem Versuche cc 20 Grm.

§ 130. Aus dem Acetum Cantharidum kann man direct mit Chloroform-Aether ausschütteln.

§ 131. Die Tinctura Cantharidum giebt beim Verdunsten meistens keinen Rückstand, aus welchem Cantharidin krystallisirt. Der Weingeist zieht auch noch andere fremde Stoffe aus, die mit dem Cantharidin hinterbleiben, so dass sich auch durch Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Wasser dieses nicht isoliren lässt. Ich empfehle CC 60 Grm. (vom Präparate der englischen Pharm. 150—200 Grm.) mit Natronlauge einzudampfen, bis die grössere Menge des Weingeistes abgeraucht ist, dann mit Salzsäure zu übersättigen und nun mit Chloroform-Aether auszuschütteln. Das Fett wäscht

---

2) Man kann auch vortheilhaft statt des Magnesiazusatzes mit Natronlauge durchtränken, bei 100° austrocknen und dann weiter wie oben verfahren. So fand ich in demselben Cantharidenpulver 0,351 % Cantharidin. Weniger zweckmässig fand ich es nach der Entfettung und nachdem die Natronlauge eine Zeitlang bei 100 % eingewirkt hatte, mit Salzsäure zu übersättigen und aus der mit Glaspulverzusatz völlig getrockneten Masse durch Chloroform das Cantharidin fortzunehmen. Ich erhielt so aus derselben Sorte des Spanischpfliegenpulvers nur 0,181 %.

man mit 10 CC Petroleumaether aus, für die man später 0,00108 Grm. Cantharidin hinzurechnet. Ich erhielt aus 60 Grm. Tinct. Canth. der russischen Pharmacopöe 0,01206 Grm. Cantharidin d. h. 0,02 %.

§ 132. Collodium Cantharidale muss gleichfalls mit Natronlauge zunächst ausgetrocknet, der Rückstand im Wasser gelöst, filtrirt und mit Salzsäure übersättigt werden, worauf man das Ausschütteln mit Chloroform-Aether folgen lässt. Auch hievon würden cc 50—60 Grm. zu einer Analyse ausreichen.

§ 133. Aether cantharidatus, Linimentum Cantharidum der englischen und Tinctura Cantharid. aeth. der belgischen Pharmacopöe können direct verdunstet und ihr erkalteter Rückstand nach Behandlung mit Petroleumaether und Weingeist gewogen werden. Aus dem Extr. Cantharid. aeth. der belgischen Pharmacopöe suche man durch Petroleumaether und Weingeist das Cantharidin zu isoliren und dann zu wägen.

§ 134. Ich habe versucht, in 60 Grm. Unguentum Cantharidum das Cantharidin so festzustellen, dass ich zunächst mittelst Petroleumaether das Fett beseitigte, wozu die 3fache Menge letzterer Flüssigkeit ausreichte. Dem unlöslichen Rückstand (ein Gemenge von Cerin und Cantharidin) mengte ich mit cc ½ seines Gewichtes gebrannter Magnesia und Wasser zu, trocknete bei 100° aus, pulverte und behandelte nun wie oben. Es wurden nur wenige Crystalle von Cantharidin isolirt. In der That kann bei der jetzt gebräuchlichen Art, die Salbe herzustellen auch nicht mehr Cantharidin in ihr erwartet werden. (Ich berechne auf Grundlage dieses Versuches als Maximalgehalt der gebrauchten Salbe 0,02 Grm. = 0,03 %.) Der Umstand, dass in der That noch etwas reines Cantharidin erhalten wurde, verbürgt übrigens, dass man in cantharidinreicheren Salben nach diesem Verfahren untersuchen darf.

§ 135. In ähnlicher Weise kann man bei Untersuchung des Emplastrum Cantharidum ordinarium der meisten und dem Empl. Canthard. camphor. der belgischen Pharm. verfahren. Indessen wird man bei diesen Präparaten sich wohl entweder darauf beschränken darzuthun, dass sie die gewünschte blasenziehende Wirkung besitzen und allenfalls noch versuchen festzustellen, dass ihnen wirklich die vorgeschriebene Menge Cantharidinpulver zugesetzt werde. Wenn man eine bekannte Menge des gewöhnlichen Pflasters oder der Salbe etwa 3 Grm. mit Petroleumaether erschöpft, so hinterbleibt der unlösliche Theil des Cantharidenpulvers (12 % seines Gewichtes

an Fett sind gelöst) und der unlösliche Theil der Pflastermischung (vergl. Anmerk. zu § 30) 3 Grm. guten Canthariden-pflasters der russischen Pharmacopëe müssen 2,04 Grm. Rückstand liefern ebensoviel der deutschen 1,3 Grm. Pflastermasse [1]). Behandelt man mit Schwefelkohlenstoff, so wird man (vergl. Anmerk. zu § 30) aus 2 Grm. Emplastrum Cantharidum gegen 0,5 Grm. Rückstand erhalten. Das Unguentum Cantharidum cum pulvere der Belgier darf bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff höchstens 15 % ungelöst lassen, das Empl. vesicans Mediolanense der franz. Codex 44 %.

§ 136. Das Euphorbium [2]) des Unguentum acre der deutschen Pharmacopöe verliert an Petroleumaether gegen 16,3 %, an Schwefelkohlenstoff 18,5 %. Es müssen demnach von 5 Grm. dieser Salbe bei Behandlung mit Petroleumaether 0,9 Grm. hinter-

---

1) Massen, aus 2 Th. Colophonium, 1 Th. Olivenöl und 1 Th. gelbem Wachs bestehend, hinterliessen bei zwei Versuchen, welche Herr Stud. Kruse anstellte, resp. 33,4 % und 38,1 % Unlösliches. Gutes gelbes Wachs hinterlässt durchschnittlich bei Behandlung mit Petroleumaether 42,3 %, weisses 50,4 % unlöslicher Substanz. Bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff bekommt man aus ersterem 6,7 %, aus letzterem 9,1 % Unlösliches. Die Rückstände nach Einwirkung von Schwefelkohlenstoff geben nur noch weitere 1—2 % an Petroleumaether. Der in Petroleumaether unlösliche Rückstand des Wachses giebt noch weitere 35 % an Schwefelkohlenstoff, 14—15 % an Aether, aber nur 1—2 % an Alkohol ab (alle diese Procente auf das Gewicht des angewandten Wachses bezogen).

2) Ein hier vorräthiges Euphorbiumpulver ergab mir bei der Untersuchung:

Feuchtigkeit	28,30 %	Feuchtigkeit	29,50 %
In Schwefelkohlenstoff Lösliches	18,43 %	In Petroleumaether Lösliches	16,28 %
In kaltem Alkohol Lösliches der vom CS^2 nicht aufgenommenen Subst.	11,66 %	In kaltem Alkohol Lösliches der von Petroleumaether nicht aufgenommenen Substanz	12,40 %
Ferner in siedendem Alkohol Lösliches	3,22 %	Ferner in siedendem Alkohol Lösliches	3,49 %
In siedendem Wasser Lösliches	9,87 %	In siedendem Wasser Lösliches	8,87
Unlösliches	28,52	Unlösliches	29,46
	100,00		100,00

Colophonium verliert an Petroleumaether gegen 67 %, an Schwefelkohlenstoff 92 % löslicher Substanz.

bleiben. Aus dem in Petroleumaether unlöslichen Antheile der Salbe kann man das Cantharidin nach § 128 zur Gewichtsbestimmung gewinnen, bei der dann gleichfalls die bereits oben angegebenen Correcturen anzubringen sind.

§ 137. Das mit Mastix [1]) bereitete Emplastrum Cantharidum perpetuum giebt an Schwefelkohlenstoff 73—75% löslicher Substanzen ab. Auch bei ihm wird man sich wohl damit begnügen können darzuthun, dass obiges Verhältniss der im Schwefelkohlenstoff löslichen zur unlöslichen Substanz vorkommt und dass das Pflaster wirksam ist.

XIV.

Aloë und ihre Präparate.

§ 138. In den besseren Sorten der Aloë finden sich, abgesehen von geringen Mengen von Zucker und normalen Pflanzenbestandtheilen, Aloïn und grössere oder kleinere Mengen von Stoffen, die durch Einwirkung von Wärme, Wasser und Luft, vielleicht auch durch uns unbekannte Processe in der Pflanze, aus diesem hervorgegangen zu sein scheinen. Je nachdem die Umwandlung des ersteren mehr oder minder vollständig vor sich gegangen, namentlich, je nachdem ersteres noch im krystallinischen Zustande sich in der Masse eingelagert findet oder nicht, unterscheiden wir zwei Hauptclassen der Aloë, die sogenannten hepaticae und die lucidae, zwischen denen übrigens in der Praxis Zwischenformen nicht fehlen.

§ 139. Das Aloïn, an dessen reichlicher Gegenwart in Krystallen wir die Leberaloë erkennen, kann in dieser leicht nachgewiesen werden, wenn man kleine Bruchstücke desselben auf dem Objectträger des Mikroskopes mit Weingeist von 40—45% übergiesst. Die amorphen Begleiter des Aloïns sind in dieser Flüssigkeit leichter löslich und indem sie sich allmählig in Solution bege-

---

1) Mastix verliert an Schwefelkohlenstoff 90%, an Petroleumaether 50 bis 51% seines Gewichtes.

ben, werden die Aloïnkrystalle für das Auge sichtbar. Auch durch mehrstündige Behandlung der Aloë mit Wasser, welchem geringe Mengen schwefliger Säure zugesetzt wurden, kann man die Krystalle neben Harztröpfchen bloslegen und zwar bei den meisten Aloësorten besser als mit Weingeist. Die Krystalle werden in den verschiedenen Aloësorten mit ungleichem Habitus angetroffen, der aber in ein und derselben Sorte constant wiederkehrt. In den meisten Sorten bildet das Aloïn Drusen aus nadelförmigen Krystallen und sphaerokrystallinische Massen (Soccotrina, mitunter Capensis, in der aber meistens Krystalle fehlen), in anderen findet es sich in langen säulenförmigen Massen, welche bei 500maliger Vergrösserung nicht ganz übersehen werden können (Soccotrina vera, Zanzibar, mitunter Curaçao, bei der Krystalle aber meistens nicht erkennbar sind), bei noch anderen zeigen sich morgensternartige Drusen aus kurzen gedrungenen Krystallen bestehend (Barbados), bei der Natalaloë neben sphaerokrystallinischen Drusen tafelförmige, quadratische oder kurze säulenförmige Einzelkrystalle, häufig an einer Seite schräg abgestutzt, endlich bei der turkestanischen (indischen) gut ausgebildet rhombische Säulen. Diese Verschiedenheiten der Aloine erklären sich, wie neuerdings behauptet ist, aus Differenzen in der Zusammensetzung, welche von Somaruga und Egger[1]) beim Soctoraaloïn $= C^{15} H^{16} O^7$, beim Natalaloïn $= C^{16} H^{18} O^7$ und beim Barbadosaloïn zu $C^{17} H^{20} O^7$ festgestellt haben.

Ein Theil dieser Aloïne ist in reinem Zustande für Wasser nicht leichtlöslich, ein anderer sogar sehr schwerlöslich, es muss dazu aber bemerkt werden, dass sie in Begleitung der übrigen Aloebestandtheile weit leichter löslich sind, ja dass sie wahrscheinlich in einer leichtlöslichen amorphen Modification auftreten können.

§ 140. Die Existenz dieser letzteren nehme ich in der sogenannten Aloë lucida an, in der aber, wie auch in der Leberaloë ausserdem noch verschiedene, wie man glaubt Zersetzungsproducte des Aloïns vorliegen. Ein Theil dieser letzteren ist wie das amorphe Aloïn in kaltem Wasser leichtlöslich, ein anderer Theil (in 10 Th. desselben) unlöslich. Den in kaltem Wasser löslichen Theil, den man bei der Analyse sauerstoffreicher als das Aloïn findet, nennt man Aloëbitter; dem unlöslichen Theil, der meistens sauerstoffärmer als das Aloïn gefunden wird, hat man den Namen Aloëharz

1) Ch. Ctrbl. N. F. Jg. 5 № 27 p. 422.

gegeben. Das letztere löst sich sowohl in ganz concentrirten Lösungen des Aloëbitters, namentlich warmen, wie in warmen Traubenzuckersolutionen, ja in reinem siedenden Wasser, desgl. in kaltem Alkohol und selbst verdünntem Weingeist (z. B. 50procentigem), in wässrigen Sodalösungen u. s. w. In Aether, Benzin, Chloroform sind alle wesentlichen Aloëbestandtheile sehr schwerlöslich, so dass man aus guten Sorten bei Extraction mit diesen Flüssigkeiten wenig, oder so gut wie nichts fortnehmen kann, am meisten noch mit Aether. Mit Mischungen aus 1 Vol. Aether und 3 Vol. Alkohol von 95% Tr. kann man aus guter Aloe fast alle Bestandtheile extrahiren, mit aetherreicheren weit weniger.

Jede als Capensis oder Soccotrina ausgegebene Aloë, welche an Aether mehr als 6—6,5% löslicher Bestandtheile abgiebt, ist verdächtig [1]). Der in Aether lösliche Theil der A. capensis, Soccotrina (meistens), Moccha, Zanzibar und Port Natal Aloë wird durch Ammoniak gelbbraun bis dunkelorange, derjenige der A. Curaçao, Barbados und Caballina roth, mitunter fast wie Chrysophansäure.

Jede Aloë, welche bei Behandlung mit Weingeist von 95% oder 50% Tr. mehr als 20% unlöslicher Substanzen zurücklässt oder aus deren Wasserauszug Alkohol (cc. 4 Raumth.) etwas fällt [2]), ist gleichfalls ver-

---

1) Herr Dr. Kondracki, der augenblicklich über diesen Gegenstand in meinem Laboratorium eine Dissertation bearbeitet, fand in 4 Sorten der Aloë capensis zwischen 1,68—6,5%; in 3 Sorten Soctorinaaloë 4,27—5,30%; in 3 Sorten Curaçao zwischen 3,19—9,12%; in Zanzibaraloë 4,87%; Mocchaaloë 6,64%; Barbados 11,0%; Port Natal 5,63%; in 3 Sorten caballina 5,76 bis 9,53% und in einem turkestanischen, wahrscheinlich aus Indien stammenden, Aloë 2,01% in Aether löslicher Substanz. Diese durch Aether löslichen Körper sind in Benzin fast unlöslich, und namentlich extrahirt letztere Flüssigkeit keine krystallinischen Stoffe; häufig überhaupt nur Fett und Spuren von Harz.

2) Herr Kondracki fand in 4 Sorten Aloë Capensis 82,98—91,8% in Alkohol von 95% Tr. löslicher Substanz; in 3 Sorten Soctorina 80,54—86,12%; in der Zanzibar 91,43%; in 3 Sorten Curaçaoaloë 83,96—90,14%; in der Moccha 76,39%; in Barbadosaloë 85,67%; in der Port Natal 88,56%; in der turkestanischen (indischen?) 81,33%; in der caballina 40,17—53,09%. Weingeist von 50% Tr. zog bei seinen Versuchen aus der Capensis 81,74 bis 92,32%; aus Soctorina 83,84—88,14% ; aus Zanzibar 92,12%; aus Curaçao 85,98—91,78%; aus Moccha 81,12%; aus Barbados 88,02%; aus Port Natal 89,88%; aus turkestanischer Aloë 78,93%; aus caballina 72,75—84,15%.

dächtig, desgl. jede Aloë, von welcher schwacher Weingeist bedeutend mehr löst als starker.

Desgleichen jede Aloë, welche bei Behandlung mit siedendem Wasser mehr als 4—5 % Rückstand aufweist.

Desgleichen jede Aloë, von welcher ein Gemisch von 3 Raumth. Alkohol von 95 % mit 1 Raumth. Aether mehr als 5 % ungelöst lässt [1]).

§ 141. Endlich füge ich gleich hier die Erklärung hinzu, dass eine gute Aloë nur geringe Mengen von Aschenbestandtheilen enthält, und dass jede Aloë lucida, die mehr als 3—3,6 %, jede Aloë Socotorina, welche mehr als 4,25 % derselben enthält, verdächtig sind [2]). Der Gehalt der Feuchtigkeit beträgt für die Aloë zwischen 5,27 und 12,4 % [3]).

§ 142. Die Frage, welcher der Bestandtheile die Wirksamkeit der Aloë bedinge, ist bis in eie neueste Zeit verschieden beantwortet worden. Als zuerst von Smith das krystallisirte Aloin dargestellt war, behauptete man, in ihm den wirksamen Stoff isolirt zu haben. Später wurde von verschiedenen Seiten, namentlich von Robiquet und Tilden gegen diese Meinung reclamirt und darauf hingewiesen, dass der wirksame Bestandtheil unter den Zersetzungsproducten des Aloins gesucht werden müsse. Dass die Begleiter des Aloins in der That wirken müssen, wird schon zum Theil durch den Umstand, dass gerade die, bisweilen keine Spur krystallisirten Aloins enthaltende Aloë capensis stark purgirend ist, bewiesen. Ich habe auf Grund der in meinem Laboratorium ausgeführten Versuche keinen Zweifel, dass das in kaltem Wasser

---

1) Herr Kondracki erhielt aus Aloë capensis 0—9,3 %, aus Socotorina 0—4,5 %, aus Zanzibar 2,8 %, Curaçao 19,5—28,5 %, Moccha 26,6 %, Barbados 29,2 %. Port Natal 11,7 %, aus der indica 12,3 %, aus der caballina 31,1—40,7 % Unlösliches.

2) Herr Kondracki fand in der Aloë capensis 1,75—3,58 %; in der Socotorina 3,40—4,23 %; in der Zanzibar 2,14 %; in der Curaçao 1,83—4,60 %; in der Moccha 12,24 %; in der Barbados 3,56 %; in der Port Natal 2,26 %; in der turkestanischen 11,23 %; in der caballina 3,42—20,63 %.

3) Der Durchschnittsgehalt aus 18 Bestimmungen wurde nach Hrn. Kondracki zu 7,1 % berechnet.

unlösliche Aloëharz in Dosen von 0,35 Grm. nicht wirkt, gleichgültig aus welcher Aloë es abgeschieden wurde, dass 2) das völlig reine Aloïn in Dosen von 0,3—0,5 Grm. nicht oder höchstens bei einigen wenigen Individuen wirkt, und zwar am ersten noch, wenn das leichter zersetzliche Soccatrinaaloin angewandt wurde. Vom Aloin der Barbados- und Natalaloë haben wir keine purgirende Wirkung beobachten können. Sicher wirkt von allen Aloëbestandtheilen 3) das in kaltem Wasser lösliche sogenannte Aloëbitter, bei dem nur noch die Frage zu beantworten wäre, ob das in ihm enthaltene amorphe Aloïn oder die durch ein Sauerstoffplus von ihm verschiedenen Körper die Wirkung direct bedingen.

Nach meiner Ansicht ist das erstere das richtige, denn die Erfahrung lehrt, dass 4) diejenige Aloë am stärksten purgirt, aus deren Wasserauszuge die grösste Menge Bromaloïn gefällt wird.

§ 143. Auf Grundlage dieser Erfahrungen wird nun bei einer Werthbestimmung der Aloë, abgesehen von den gröberen Beimengungen, namentlich das relative Verhältniss der drei besprochenen wesentlichen Bestandtheile der Aloë zu berücksichtigen sein. Uns interessirt 1) die Menge des Aloëharzes und der in Wasser löslichen unwirksamen Substanzen, weil wir diese als Ballast bezeichnen müssen, 2) die des krystallinischen Aloïns, weil wir wenigstens diesen Augenblick noch in ihm die Muttersubstanz des wirksamen Bestandtheiles vermuthen, die bei gewissen Aloësorten und bei einzelnen Individuen vielleicht noch innerhalb des Darmtractus zu diesem zerfällt, 3) die Menge der wirksamen Substanz.

Für die beste Aloë werden wir diejenige erklären, welche am meisten in Wasser lösliche Substanz und in dieser die meiste durch Brom und Gerbsäure fällbare Substanz enthält.

Um einen Einblick in die quantitativen Verhältnisse der wichtigeren Aloësorten, sowie dieselben augenblicklich im Handel zugänglich sind, zu gewähren, schalte ich hier folgende nach Herrn Dr. Kondracki's Versuchen zusammengestellte Tabelle ein.

Bezeichnung der Aloësorte.	Feuchtigkeit.	Wirksame Substanz.	Aloïn durch Wasser u. SO^2 extrahirt.	Unwirksame Substanz durch Wasser und SO^2 extrahirt.	Aloëharz.	Fremdes und Verlust.	Bemerkungen.
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	
Lucida	4,75	16,1	22,0	25,20	29,24	2,21	
„ frisch	12,41	21,9	—	37,13	24,32	4,24	
„ capensis . . .	9,47	21,2	14,2	26,08	26,22	2,33	
„ „ . . .	7,62	21,9	13,9	24,29	24,02	8,07	
Soccotrina	5,98	14,1	18,6	23,75	32,21	5,36	
„ vera	7,82	21,2	2,2	32,95	28,97	6,73	
„ „	9,08	15,3	21,7	21,35	24,83	7,74	
Zanzibar	5,43	46,7		15,92	26,61	5,34	
Curaçao	5,12	14,1	31,3	29,83	17,89	9,76	
„ (1859) . . .	7,78	37,4		18,59	30,67	5,56	
„ (1874)	7,73	12,3	24,6	27,33	20,54	7,50	Bei diesen beiden Sorten war ein beträchtlich. Antheil d. Aloïns beim Aloëharze geblieben.
Moccha	5,47	42,2		26,81	13,34	12,18	
Barbados	7,41	11,5	16,6	32,71	29,11	12,67	
Port Natal	6,35	9,1	6,5	18,98	44,39	14,68	
Turkestan (Indien?) .	5,77	18,4	7,5	20.09	37,37	11,07	
Hepatica (caballina) .	7,92	9,2		16,92	52,63	13,23	
„ „ .	7,22	14,2		12,99	53,12	12,47	
Caballina	5,27	31,0		20,91	15,11	27,70	

§ 144. Bei Ermittelung der in Wasser löslichen Substanzen (Aloin, wirksame und unwirksame Substanz) muss bedacht werden, dass conc. Lösungen derselben auch das Aloëharz lösen. Man muss demnach die, am Besten mit Glaspulver gemengte, möglichst fein gepulverte Aloë (1 Grm.) sogleich mit grösseren Wassermengen — mindestens dem 10fachen vom Gewichte der Aloë — zusammenbringen. Nach 24—36 stündigem Stehen in einer geschlossenen Flasche wird filtrirt und auf dem (tarirten) Filter so lange ausgewaschen, bis das Wasser farblos oder blassgelb abfliesst. Die wässrigen Auszüge werden im Wasserbade verdunstet, ihre Rückstände bei 110° getrocknet und endlich gewogen.

Ersetzt man bei der Extraction das Wasser durch die gleiche Menge ganz verdünnter wässriger Lösung von schwefliger Säure (0,5 % SO^2), so verhindert diese eine Zersetzung und die weitere Bestimmung gewinnt an Zuverlässigkeit.

§ 145. Vom Gewichte der in Wasser, resp. schwefligsäurehaltigem Wasser löslichen Substanz ist die Menge des bei derselben

befindlichen Aloins und der wirksamen Substanz abzuziehen. Als Rest erhält man die unwirksame Substanz. Dieses wird möglich, indem man die beiden erstgenannten in die sehr schwerlösliche Bromverbindung überführt, was am Besten durch Versetzen einer aus 0,1—0,2 Grm. Aloë mit schwefligsäurehaltigem Wasser bereiteten Auszuges mit Brom-Bromkalium [1]) geschieht. Der nachstehende gelbe Niederschlag wird sogleich auf tarirtem Filter abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 100° getrocknet und gewogen. 100 Theile desselben entsprechen 58,5 Theilen wasserfreiem Aloin. Da es wahrscheinlich ist, dass die wirksame Substanz diesem isomer ist, so kann man auch diese vorläufig bis sich die Frage auf exactem Wege endgültig entscheiden lässt, nach obigem Ansatz berechnen. Nur bei den Aloësorten, welche wie Barbados und Port Natal ein sehr schwerlösliches Aloin enthalten, ist die Extraction des letzteren mit reinem, resp. schwefligsaurem Wasser nicht ganz vollständig und wird mit dem Aloëharze der Rest des Aloins gewogen. Gerade hier macht das für die Werthbestimmung wenig aus, weil diese Aloine als völlig unwirksam gelten können. Der Aloinniederschlag zeigt sich noch in Lösungen 1 : 2400.

§ 146. Die in Wasser resp. verd. schwefliger Säure unlöslichen Antheile löst man in Weingeist, was sehr schnell auf dem Filter ausgeführt werden kann. Durch Verdunsten und Wägen dieser Solution erfährt man das Quantum des Aloëharzes, durch Wägung des auf dem Filter bleibenden Rückstandes die in Wasser und Alkohol unlöslichen Beimengungen (vergl. § 140).

§ 147. In den wässrigen Auszügen der Aloë (1 : 20) bewirkt Gerbsäure einen voluminösen Niederschlag, der sich bei guter Aloë im Ueberschuss des Fällungsmittels fast vollständig wieder löst. Eine Aloësorte, bei welcher letzteres nicht der Fall ist, darf in den meisten Fällen als verdächtig gelten. Herr Kondracki hat als in letztere Kategorie gehörig erkannt die Aloë Zanzibar, Moccha, caballina und einen Theil der Aloë Curaçao.

Der durch Gerbsäure erzeugte Niederschlag kommt dem purgirenden Bestandtheile des Aloëbitters zu [2]). Wir haben versucht

---

1) Auflösung von 1 Theil Bromkalium in 15 Th. Wasser und Zusatz von soviel Brom als die Lösung aufnehmen kann.

2) Reine Aloïnlösungen geben ihn nicht, wohl aber solche, welche einige Stunden gekocht wurden und dadurch Wirksamkeit erlangt haben. Geht nach

von diesem Umstande für die Werthbestimmung Vortheil zu ziehen, indem wir von Aloëauszügen, die mit der 20fachen Wassermenge angefertigt waren, aus der Bürette solange zu einer abgemessenen Menge zehnprocentiger wässriger Gerbsäurelösung hinzutreten liessen, bis sich ein deutlicher, beim Umschütteln nicht wieder verschwindender Niederschlag bildete. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe lassen sich neben den früher erwähnten Aloinbestimmungen mit Brom verwerthen. Durch Brom wird sowohl das Aloin wie die wirksame Substanz gefällt, durch Gerbsäure letztere allein. Die Sorten der Aloe, welche, trotzdem sie am wenigsten krystallinischen Einschlusses enthalten, den reichlichsten Bromniederschlag geben und dabei am kräftigsten auf Gerbsäure wirken, sind die besten. In der zweiten Sorte der A. lucida war kein krystallinisches Aloin aufzufinden, Bromniederschlag war verhältnissmässig gering. Indem wir annehmen, dass in ihr nur amorphes Aloin vorhanden war, gewinnen wir den Ausgangspunkt für eine Berechnung der mit Gerbsäure erlangten Resultate. In den 3,5 CC Aloeauszug dieser Sorte, den wir zur Sättigung von 0,5 Grm. Gerbsäure verbrauchten, nehmen wir 0,0383 Grm. wirksamer Substanz an und berechnen dann nach der Gleichung $c : 0{,}0383 = 20 : x$, in welcher c die Anzahl cc verbrauchten Aloeauszuges bedeutet, den Gehalt der übrigen Aloesorten. Selbstverständlich werden diese Resultate nicht absolut richtig sein, sie müssen aber, vorausgesetzt, dass unter gleichen Bedingungen namentlich mit gleich starken Auszügen gearbeitet wurde, der Wahrheit nahe kommen. Subtrahirt man die Menge des wirksamen Stoffes von den früher durch Brom gefällten Aloinmengen, so muss als Rest ein Mass für das krystallinische Aloin gefunden werden.

Fünf Cubikcentimeter Gerbsäurelösung (1 : 10) = 0,5 Grm. Gerbsäure brauchen

Auszug 1 : 20 der Aloësorte		Auszug 1 : 20 der Aloësorte	
Lucida	4,75 CC	Socotrina vera . .	5,0 CC
„ frisch . . .	3,5 „	Curaçao	5,42 „
„ capensis . .	3,62 „	„	6,25 „
„ „ . .	3,5 „	Barbados	6,66 „
Socotrina	5,42 „	Port Natal	8,45 „
„	3,62 „	Turkestan	4,17 „

längerem Kochen diese Wirksamkeit wieder verloren, so hört auch die Gerbsäurereaction wieder auf.

§ 148. Schon in § 139 ist auf die Krystallform des Aloins als eines Mittels aufmerksam gemacht worden, dessen man sich bedienen kann, die Aloë qualitativ nachzuweisen und gewisse Sorten derselben von anderen zu unterscheiden. Auch das in den voraufgehenden §§ geschilderte Verhalten der Aloe gegen Lösungsmittel, desgl. das Verhalten ihrer wässrigen Auszüge gegen Gerbsäure, Brom etc. kann bei dem qualitativen Nachweis derselben verwerthet werden. Zu letzterem Zweck kann ferner der Umstand ausgebeutet werden, dass wässrige Aloëauszüge mit Gold- und Platinchlorid, mit Quecksilberoxydul- und Silbernitrat, mit Bleiacetat, Eisenoxydulsulfat und Eisenchlorid Färbungen und Niederschläge liefern. Ja es können auch diese Reactionen, da sie nicht bei allen Aloesorten völlig übereinstimmend ausfallen, ein Mittel zur Unterscheidung einzelner derselben abgeben. Zum Beweise des Ebengesagten theile ich das Resultat von Versuchsreihen, in welchen das Verhalten der Aloë gegen die ebengenannten Reagentien ermittelt wurde, mit.

Zu den Reagentien, welche sich gegen alle Aloësorten ziemlich gleich verhalten, gehört das Eisenchlorid. Es bewirkt braune bis graubraune sehr voluminöse Niederschläge, die nichts besonders Characteristisches darbieten.

Ziemlich ungleich gegen die verschiedenen Aloësorten reagirt Goldchlorid. Bei einigen Aloësorten (Soccotrina, Zanzibar, Moccha, Port Natal) bewirkte es anfangs keine Farbenveränderung, später johannisbeer- bis dunkel weinrothe Färbungen, denen allmählig Reduction von Gold folgt, die sich in 6—24 Stunden, am langsamsten bei der Port Natal vollendet. Bei anderen Sorten (capensis, Barbados, turkestanica) stellt sich die johannisbeerrothe Färbung fast sogleich ein und die Reduction folgt in kürzerer Zeit, bei noch anderen Sorten (Curaçao) tritt dunkelrothe Färbung fast momentan ein, bei noch anderen (caballina) garnicht, sondern statt ihrer allmählig braune. Diejenigen Sorten, mit welchen Goldchlorid schnell rothe Färbungen erkennen lässt, geben dieselben auch auf Zusatz geringer Mengen von Brombromkalium und Chlorkalk, mit welchen die Aloë Capensis, Port Natal und Soccotrina sich gelb mischten. Man wendet zu diesen Versuchen Auszüge von cc. 1 : 60 an.

Weit langsamer und von einigen Sorten (Part Natal, Soccotrina) nur unvollständig wird Platinchlorid zersetzt. Meistens wird die Flüssigkeit dunkler missfarben, während der sich ausscheidende Niederschlag grau bis grauschwarz gefärbt ist. Rothe Färbung

PARKE, DAVIS & CO.'S

LIQUOR ERGOTÆ PURIFICATUS.

Physicians and druggists are particularly cautioned against certain imitations of Liquor Ergotæ Purificatus which have recently been placed on the market. Some of these are especially calculated to deceive from the fact that their makers have given them names very similar to that under which the genuine assayed and purified preparation of ergota has come to be so extensively and favorably known. The Liquor-*Secalis* Purificatus is instanced as one of these imitations, whose similarity of name is calculated to favor any attempt which might be made deception.

We have nothing to say against these imitations as such, and all we desire to do is to call attention to the fact that they are not Liquor Ergotæ Purificatus, and that for any disappointment in their effects this preparation will not be held responsible. We have found it necessary to issue this caution because of its having come to our knowledge that our Liquor Ergotæ Purificatus has been condemned through the failure of certain of the imitations referred to, to secure the expected results.

Our Liquor Ergotæ Purificatus was the first preparation of ergota of this nature to be introduced. It is from the very nature of its preparation of constant strength and does not vary with the difference in the quality of the crude drug, as is necessarily the case with the ordinary fluid extracts. Each ounce centains a definite quantity of the active principles of the ergot and contains none of the inert or poisonous principles of the drug. The assay by a competent organic chemist, of each lot of the crude drug from which Liquor Ergotæ Purificatus is prepared ensures for the preparation the same definiteness and constancy of strength as obtains in the case of morphia, atropia, strychnia or other alkaloids.

PARKE, DAVIS & CO.,

Manufacturing Chemists,

DETROIT, - - - - MICH

...t fluid mixture there is add...
...gm. $PbCO_3$ - the mixture
...by a gentle heat. The resid...
...bed to powder and treated
...an appropriate solvent, by
...ation. The filtrate will fre...
...tly contain lead oxide. If
...he left half a day to settle
distilling off the menstrum
...ently the residue is so pure
...it may be weighed as alkaloi...
...the case of volatile alka-
The acid fluid is evaporat...
...mall volume, mixed with a
...ture of PbO a, ~~so that the mix~~
...s thoroughly dried terra alba
...t the mixture is a dusty pow...
This is exhausted with abso...
alcohol. If the solution is
...ess. it is ~~made~~ simply neutra...
with $HrSO_4$ or oxalic acid
...aporated to dryness. If it is
...d. Dilute $HrSO_4$ & some water
...dded, the spirit evaporated,
the residue made alkaline
caustic soda & shaken out -
ether. —

PARKE, DAVIS & CO.'S

LIQUOR ERGOTÆ PURIFICATUS.

Physicians and druggists are particularly cautioned against certain imitations of Liquor Ergotæ Purificatus which have recently been placed on the market. Some of these are especially calculated to deceive from the fact that their makers have given them names very similar to that under which the genuine assayed and purified preparation of ergota has come to be so extensively and favorably known. The Liquor-*Secalis* Purificatus is instanced as one of these imitations, whose similarity of name is calculated to favor any attempt which might be made deception.

We have nothing to say against these imitations as such, and all we desire to do is to call attention to the fact that they are not Liquor Ergotæ Purificatus, and that for any disappointment in their effects this preparation will not be held responsible. We have found it necessary to issue this caution because of its having come to our knowledge that our Liquor Ergotæ Purificatus has been condemned through the failure of certain of the imitations referred to, to secure the expected results.

Our Liquor Ergotæ Purificatus was the first preparation of ergota of this nature to be introduced. It is from the very nature of its preparation of constant strength and does not vary with the difference in the quality of the crude drug, as is necessarily the case with the ordinary fluid extracts. Each ounce centains a definite quantity of the active principles of the ergot and contains none of the inert or poisonous principles of the drug. The assay by a competent organic chemist, of each lot of the crude drug from which Liquor Ergotæ Purificatus is prepared ensures for the preparation the same definiteness and constancy of strength as obtains in the case of morphia, atropia, strychnia or other alkaloids.

PARKE, DAVIS & CO.,

Manufacturing Chemists,

DETROIT, - - - - MICH.

Estimation of alkaloids (Hager)

In a tared flask is placed a weighed quantity of the drug (say 15. gr-m) in moderately fine powder, with ten times its weight of water containing 2% H_2SO_4 (20. dilute acid, 180 water). The flask is covered with a little funnel & heated 6-8 hours in a water bath (or the mixture may be boiled one hour in a porcelain dish, & the loss of water made up) The mixture must be left ~~two~~ hours to cool & then ~~filtered~~ ("strained") (If resinous substances are present filtration is to be preferred) The insoluble portion in the case of airdried seeds & barks may be taken at 80, - of airdried roots & rhizomes at 60, of airdried leaves & flowers at 30 %. Of the 1st 102. gm. of the 2d 104. of the 3d 105. of the filtrate are taken to represent 10 grams of drug, evaporated ~~to dry~~ ~~at~~ a gentle heat, & when the volume is reduced to 1/2, mixed with 25 gm. (if much coloring matter is present, with ♀ 30.) of PbO. After 30 minutes further warming

PARKE, DAVIS & CO.'S

LIQUOR ERGOTÆ PURIFICATUS.

Physicians and druggists are particularly cautioned against certain imitations of Liquor Ergotæ Purificatus which have recently been placed on the market. Some of these are especially calculated to deceive from the fact that their makers have given them names very similar to that under which the genuine assayed and purified preparation of ergota has come to be so extensively and favorably known. The Liquor-*Secalis* Purificatus is instanced as one of these imitations, whose similarity of name is calculated to favor any attempt which might be made deception.

We have nothing to say against these imitations as such, and all we desire to do is to call attention to the fact that they are not Liquor Ergotæ Purificatus, and that for any disappointment in their effects this preparation will not be held responsible. We have found it necessary to issue this caution because of its having come to our knowledge that our Liquor Ergotæ Purificatus has been condemned through the failure of certain of the imitations referred to, to secure the expected results.

Our Liquor Ergotæ Purificatus was the first preparation of ergota of this nature to be introduced. It is from the very nature of its preparation of constant strength and does not vary with the difference in the quality of the crude drug, as is necessarily the case with the ordinary fluid extracts. Each ounce centains a definite quantity of the active principles of the ergot and contains none of the inert or poisonous principles of the drug. The assay by a competent organic chemist, of each lot of the crude drug from which Liquor Ergotæ Purificatus is prepared ensures for the preparation the same definiteness and constancy of strength as obtains in the case of morphia, atropia, strychnia or other alkaloids.

PARKE, DAVIS & CO.,

Manufacturing Chemists,

DETROIT, - - - - MICH

Extraction of alkaloids (Hagen)
The method by Tannin + oxide of lead
is not a very certain procedure,
owing to variable solubility of the
tannates in the same menstruum.
In general the alkaloids should
be precipitated in faintly acid (H2SO4
solutions. Test the filtrate, with
Tannin + with acetate sodium.
If the latter produces a precipitate it
is proof that the solution was too
acid, and very dilute ammonia
must be added to neutralize it.

The moist precipitate must be
treated with 2 to 3 times as much
PbO as there was of the drug, gradu-
ally dried, occasionally rubbed up
with and moistened again with water
+ finally completely dried. The
residue is to be treated with abso-
lute alcohol or other solvents.

PARKE, DAVIS & CO.'S

LIQUOR ERGOTÆ PURIFICATUS.

Physicians and druggists are particularly cautioned against certain imitations of Liquor Ergotæ Purificatus which have recently been placed on the market. Some of these are especially calculated to deceive from the fact that their makers have given them names very similar to that under which the genuine assayed and purified preparation of ergota has come to be so extensively and favorably known. The Liquor-*Secalis* Purificatus is instanced as one of these imitations, whose similarity of name is calculated to favor any attempt which might be made deception.

We have nothing to say against these imitations as such, and all we desire to do is to call attention to the fact that they are not Liquor Ergotæ Purificatus, and that for any disappointment in their effects this preparation will not be held responsible. We have found it necessary to issue this caution because of its having come to our knowledge that our Liquor Ergotæ Purificatus has been condemned through the failure of certain of the imitations referred to, to secure the expected results.

Our Liquor Ergotæ Purificatus was the first preparation of ergota of this nature to be introduced. It is from the very nature of its preparation of constant strength and does not vary with the difference in the quality of the crude drug, as is necessarily the case with the ordinary fluid extracts. Each ounce centains a definite quantity of the active principles of the ergot and contains none of the inert or poisonous principles of the drug. The assay by a competent organic chemist, of each lot of the crude drug from which Liquor Ergotæ Purificatus is prepared ensures for the preparation the same definiteness and constancy of strength as obtains in the case of morphia, atropia, strychnia or other alkaloids.

PARKE, DAVIS & CO.,

Manufacturing Chemists,

DETROIT, - - - - MICH

Estimation of Alkaloids.

Lösch exhausts the drug with 90 spirit, acidulated with HCl, by digestion. The tincture is reduced by evaporation or distillation to 1/3 its volume, filtered, & evaporated by water bath to an extract. This is then exhausted with water containing H_2SO_4 (twice the weight of drug employed) filtered when cold, the solution treated with 3 times its volume of a cold saturated solution of Alum, warmed precipitated with a slight excess of NH_4OH, dried completely in a water bath, rubbed to a powder and this powder exhausted with appropriate solvents — Ether, chloroform, Amylic alcohol etc. The alkaloids are thus obtained in tolerably pure form — Lösch gives Amyl alcohol as the preference — next chloroform.

der Flüssigkeit wurde nur bei Curaçao Barbados beobachtet. Man operirt mit Auszügen 1 : 40.

Quecksilberoxydulnitrat wird etwas schneller als Platinchlorid reducirt, rothe Färbung der Flüssigkeit wurde vorübergehend bei einigen Sorten der Soccatrina, Zanzibar, Barbados und ganz besonders bei der Curaçao beobachtet. Man operirt mit Auszügen 1 ; 20 [1]).

Silbernitrat wird langsam (in 6—24 Stunden reducirt. Schönrothe Färbung wurde nur vorübergehend bei der Port-Natalaloë beobachtet. Die Auszüge waren mit dem 40 fachen Gewicht Wasser bereitet.

Die Niederschläge des Eisenoxydulsulfates sind bei Anwendung 10procentiger Auszüge sehr voluminös meistens braun bis schwarzgrün und wenig charakteristisch. Mit einer Gerbsäurereaction, von der man bekanntlich bei der Aloë gesprochen hat, haben sie nichts zu thun.

Neutrales Bleiacetat bewirkt in Auszügen 1 : 10 bei einigen Aloësorten (Curaçao, Moccha, caballina) sofort einen Niederschlag, bei anderen nur allmählig eine Trübung, letzteres namentlich bei der lucida und Socctrina.

Beim qualitativen Nachweis der Aloë hat man endlich das Verhalten derselben gegen Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. verwerthet. Die gewöhnlichen Sorten (Capensis, Soccotrina) geben mit dieser Säure Aloëtin-, später Chrysammin-, Pikrin- und Oxalsäure als Zersetzungsproduct, von denen die Chrysamminsäure durch ihr Verhalten gegen verd. Kalilauge, blutrothe Lösung, und gegen Schwefelammonium: violette Färbung ausgezeichnet ist. Einige Aloësorten z. B. die Port Natal-Aloë geben keine Chrysammin- sondern nur Pikrin- und Oxalsäure.

Endlich habe ich in Gemeinschaft mit Kubicki und Jundzill [1])

---

1) Es wundert mich, dass Basch, welcher Quecksilberoxydulnitrat zur Trennung von Aloë einerseits und Coloquinten und Wermuth andererseits in Vorschlag bringt, übersehen hat, dass manche Aloësorten mit dem Quecksilberoxydulnitrat sogleich einen Niederschlag geben, während er doch nur Colocynthin und Absynthiin durch dasselbe fällen will. Vergl. Journ. für pr. Chemie Bd. 9 (N. F.) p. 188.

1) Arch. f. Pharm. B. 204 p. 395, ferner Kubicki „Beitr. z. Ermittelung

bei Bieruntersuchungen namentlich noch den Bestand ausgenutzt, dass jede Aloë, wenn man sie mit schwefelsäurehaltigem Wasser eine Zeitlang gekocht hat und dann mit Benzin ausschüttelt, eine gelbe krystallinische Substanz (Aloëtin Czumpelicks, nicht zu verwechseln mit demjenigen Robiquet's) abgiebt, welche von Alkalilösungen mit purpurrother Farbe ähnlich der Chrysophansäure aufgenommen wird.

§ 149. Die Werthbestimmung der officinellen Aloëpräparate kann namentlich auf Grundlage des in den § 143—146 Gesagten vorgenommen werden. Man wird beim Extractum Aloës eine fast vollständige Löslichkeit in der 10fachen Menge kalten Wassers, desgl. in Weingeist verlangen müssen und einen Aschengehalt von nicht über 5 %. Der Gehalt an Aloin und wirksamer Substanz muss ein bedeutender sein und demnach auch der Niederschlag mit Brombromkalium. Herr Kondracki fand in einem aus Aloë capensis bereiteten Extractum Aloës 6,8—8,1 % in kaltem Wasser unlösliche Substanz, in zwei Extracten, die nicht nach der Regel bereitet waren 10,7—15 % derselben. Die Feuchtigkeit bestimmte er zu 5—7,5 %; in Weingeist von 50 % fand er die Extracte völlig löslich. Durch die Bromprobe wurde im Auszuge mit schwefeliger Säure 56,35 % nachgewiesen wovon etwa die Hälfte wirksame Substanz ist.

§ 150. Tinctura Aloës wird, nachdem sie verdunstet und ihr Trockenrückstand gewogen worden, untersucht wie Aloë selbst, desgl. Vinum Aloës und die Aloë purificata der United States Pharm., bei welcher das Austrocknen fortfällt. Beim Vinum Aloës muss vom Gewichte das Aloëbitters ausser dem des Aloins auch noch dasjenige der festen Wein- und der aus Ingwer und Cardamom ausgezogenen Bestandtheile subtrahirt werden, für die man 4 % von der Menge des Präparates in Rechnung bringen kann. Die Tinctura Aloes der Engländer enthält noch Süssholzbestandtheile, wesshalb man wohl am Besten prüft, ob nach Verdunsten der Tinctur und dem Wiederlösen ihres Rückstandes in Wasser Bromaloin gefällt und eventuell gewogen werden kann (vergl. § 152).

Pilulae aloeticae ferratae der deutschen Pharmacopöe werden mit Weingeist von 95 % behandelt, welcher das Ferrum sul-

---

fremder Bitterstoffe im Biere" und Jundsill „Ueber d. Ermittl. einiger Bitterstoffe im Biere." Dorpat 1873.

furicum ungelöst lässt. Das in den Weingeist Uebergegangene wird nach Verdunsten desselben gewogen und dann nach § 143—146 geprüft.

Den Aloësuppositorien der Amerikaner muss zunächst das Cacaoöel durch Petroleumäther entzogen, dann wie bei der Aloë purificata untersucht werden.

§ 151. Aus dem Pulvis Aloës et Canellae der United States Pharm. bringt man zunächst mit Weingeist von 50 % Tr. die Aloë in Lösung, verdunstet und wägt sowohl den Rückstand des Pulvers wie den des Auszuges. Da das unter diesen Umständen aus der Canella alba Extrahirte nicht viel mehr als 3 % vom Gewichte desselben ausmacht, kann man es bei weiterer Untersuchung des Aloëauszuges vernachlässigen. Aus der Tinctura Aloës cum Myrrha zieht man, nachdem ein bekanntes Quantum derselben abgedunstet und der Rückstand gewogen worden, die Aloë durch siedendes Wasser aus, um sie nach § 143—146 zu prüfen.

§ 152. Bei der Tinctura Aloës composita der Pharmac. Germ. hat man gleichfalls zunächst festzustellen, dass sie die gehörige Menge fester Substanzen enthält (5,3—5,5 %), sodann kann man, um einen ohngefähren Einblick in die Menge vorhandener Aloë zu gewinnen, den Verdunstungsrückstand mit kaltem Wasser erschöpfen und nach dem Filtriren des Aloin nach § 146 durch Brom fällen. Da man aus den Rückständen einer mit Aloë lucida angefertigten Tinctur mit Wasser gegen 25 % vom Gewichte dieser Rückstände Aloin ausziehen muss, so wird die Aloinmenge mit 14 multiplicirt ein annäherndes Maass für die angewandte Aloë abgeben.

Im Elixir Proprietatis Paracelsi muss man, bevor man dasselbe ähnlich der vorigen Mischung untersucht, die Schwefelsäure durch Behandeln mit Baryumcarbonat binden.

§ 153. Pilulae Aloës et Myrrhae und Aloës et Mastiches der Amerikaner behandle man zunächst mit starkem Alkohol, dann den Rückstand dieses Auszuges mit warmem Wasser, um die Aloe zu isoliren, die dann noch weiter nach 143—146 geprüft werden kann.

§ 154. Zur Untersuchung des Extractum Aloes sulfuricum, der Pilulae Aloës, Pilulae Aloës cum Asa foetida u. c. Helleboro reichen die eben besprochenen Methoden nicht aus, weil im ersten Falle durch die Schwefelsäure, im letzte-

ren durch die Seife die wesentlichen Aloëbestandtheile in ihrem chemischen Charakter wesentlich modificirt wurden. Gleiches gilt von dem mit Pottasche angefertigten Decoctum Aloës compositum und Enema Aloës der Engländer.

Auf eine Besprechung des Extractum Colocynthidis compositum, des Extractum Rhei compositum und ähnlicher Mischungen kann erst eingegangen werden, nachdem die Analyse des Rheum, der Jalapa und der Coloquinten erledigt worden. Ich bemerke hier nur noch in Betreff der Coloquinten, dass das in ihnen vorhandene Colocynthin ähnlich wie Aloin durch Brom gefällt wird.

Inhaltsangabe.

I. **Aconit und seine Präparate:**

Bezeichnung des wirksamen Bestandtheiles . . . . § 1, pag. 7
Qualitativer Nachweis des Aconitins . . . . . § 2, „ 7
Quantitative Bestimmung nach Mayer . . . . . § 3, „ 8
Extraction aus Aconitknollen mit Wasser . . . . . § 4, „ 11
„ „ „ „ Weingeist . . . . § 5, „ 12
„ „ „ „ Wasser und Weingeist § 6, „ 12
„ „ Aconitkraut . . . . . § 7, „ 13
Bestimmung in Tincturen, Linimenten, Succus und Essentia § 8, „ 15
„ „ Extracten . . . . . § 9, „ 15
„ im Extractum cum Dextrino und Syrupus . § 10, „ 15
„ „ Emplastrum und Unguentum . . . . § 11, „ 16
Andere Methoden der Bestimmung . . . . . § 12, „ 16

II. **Aconitum ferox:**

Bezeichnung des wirks. Bestandtheiles . . . . . § 13, „ 17
Qualitativer Nachweis des Nepalins . . . . . § 14, „ 17
Quantitative Bestimmung . . . . . § 15, „ 18
Untersuchung des Bishknollen . . . . . § 16, „ 19

III. **Belladonna, Stramonium und ihre Präparate:**

Bezeichnung des wirksamen Bestandtheiles . . . . § 17, „ 19
Qualitativer Nachweis des Atropins (Daturins) . . . § 18, „ 19
Quantitative Bestimmung nach Mayer . . . . . § 19, „ 20
Fortsetzung . . . . . § 20, „ 22
Bestimmung im Collyrium Atropini . . . . . § 21, „ 24
Gewichtsanalyt. Bestimmung mit Kaliumquecksilberjodid § 22, „ 24
Titrimetr. Bestimmung in den Belladonnablättern . . § 23, „ 25
„ „ in der Belladonnawurzel . . § 24, „ 25
Gewichtsanal. Bestimmung durch Ausschütteln in Syrupen etc. . . . . § 25, „ 27
Bestimmung im Stramonium . . . . . § 26, „ 28
„ in Tincturen, Succus, Linimentum, Essenzen § 27, „ 29
„ in Extracten, Collyrien, Glycerin cum Extr. B. § 28, „ 29
„ im Unguentum & Suppositorien . . . . § 29, „ 30
„ im Emplastrum & Ceratum . . . . . § 30, „ 30
„ in den Pilul. odontalg. . . . . § 31, „ 31

IV. **Hyoscyamus und seine Präparate:**

Ueber das Hyoscyamin . . . . . § 32, „ 32
Qualitativer Nachweis . . . . . § 33, „ 32

Titrimetrische Bestimmung . . . . . § 34, pag. 32
Gewichtsanal. Bestimmung . . . . . § 35, „ 33
Bestimmung im Bilsenkraute und -samen . . . . . § 36, „ 33
„ in Tincturen, Essenzen, Syrup., Extr., Ungt., Empl. . . . . § 37, „ 34
Untersuchung von Oleum Hyosc. und Stramon. coct. . § 38, „ 35
„ „ Emulsio amygdalarum comp. . . § 39, „ 35
„ „ Species narcoticae . . . . . § 40, „ 35

V. **Ipecacuanha und ihre Präparate:**
Qualitativer Nachweiss des Emetins . . . . . § 41, „ 36
Quantitative Bestimmung . . . . . § 42, „ 36
„ „ in der Brechwurzel . . . § 43, „ 37
„ „ imEmetinum color.&Extracten § 44, „ 38
„ „ im Vinum und Tincturen - . § 45, „ 38
„ „ im Pulv. Ipecac. stibiat . . § 46, „ 39
„ „ im Syrupus . . . . . § 47 „ 39
„ „ in Trochisc. Ipecac. . . . § 48, „ 39
Gewichtsanalytische Versuche . . . . . § 49, „ 39
Methode Lefort . . . . . § 50, „ 40

VI. **Conium und seine Präparate:**
Qualitativer Nachweis des Coniins . . . . . § 51, „ 40
Titrimetrische Bestimmung nach Mayer . . . . . § 52, „ 41
Gewichtsanal. Bestimmung . . . . . § 53, „ 41
Methode Hager . . . . . § 54, „ 42
Titrimetrische Bestimmung mit Phosphormolybdänsäure § 55, „ 42
Fortsetzung zu § 52 . . . . . § 56, „ 44
Bestimmung in Herba und Fructus Conii . . . . . § 57, „ 47
„ „ Extracten und Essenzen . . . . . § 58, „ 49
„ „ Tincturen etc. . . . . § 59, „ 49
„ „ Emplastrum und Unguentum . . . § 60, „ 49
„ „ alkaloidarmen Objecten (Infusum, Succus etc.) . . . . . § 61, „ 49
Gewichtsanalyt. Bestimmung mitKaliumquecksilberjodid § 62, „ 50

VII. **Nicotiana und ihre Präparate:**
Qualitativer Nachweis des Nicotins . . . . . § 63, „ 52
Titrimetrische Bestimmung . . . . . § 64, „ 52
Bestimmung im Extract, in Essenzen, Vinum, Tinct. etc. § 65, „ 53
Gewichtsanal. Bestimmung . . . . . § 66, „ 53
Methode Schlössing . . . . . § 67, „ 54
„ Wittstein-Brandl . . . . . § 68, „ 55
„ Kosutány . . . . . § 69, „ 55

VIII. **Guaranna und andere Caffein haltende Droguen:**
Qualitativer Nachweis des Caffeins . . . . . § 70, „ 56
Quantitative Bestimmung in der Guaranna . . . . § 71, „ 57
Quantitative Bestimmung in der Essenz . . . . . § 72, „ 58
„ „ „ Thee, Kaffe, Maté, Capthee, Extr. . . . . § 73, „ 58

Methode Lieventhal . . . . . § 74, pag. 59
„ Claus . . . . . § 75, „ 59
„ Zöllner . . . . . § 76, „ 59
„ Peligot . . . . . § 77, „ 59
Werth der Caffeinbest. für Thee- & Kaffeuntersuchungen § 78, „ 60

IX. Semina Strychni und Ignatii und deren Präparate:

Bezeichnung des wirksamen Bestandtheiles . . . . § 79, „ 61
Qualitativer Nachweis des Strychnins und Brucins . § 80, „ 61
Titrimetrische Bestimmung derselben . . . . . § 81, „ 61
Summarische Bestimmung beider . . . . . § 82, „ 62
Gewichtsanalyt. „ „ . . . . . § 83, „ 63
Trennung des Strychnins vom Brucin . . . . . § 84, „ 65
Fortsetzung . . . . . § 85, „ 66
Indirecte Bestimmung beider durch Titriren . . . . § 86, „ 67
„ „ „ Gewichtsanal. . . . . § 87, „ 68
Summarische Bestimmung in den Sem. Strychni . . § 88, „ 70
„ „ „ „ „ Ignatii etc. . § 89, „ 71
Bestimmung in Tincturen . . . . . § 90, „ 71
„ im Extractum aquosum . . . . . § 91, „ 72
„ „ „ spirit. . . . . § 92, „ 72

X. Colchicum und seine Präparate:

Qualitativer Nachweis des Colchicins . . . . . § 93, „ 73
Quantitative Bestimmung durch Gewichtsanalyse . . § 94, „ 73
Bestimmung durch Titriren . . . . . § 95, „ 73
„ in der Colchicumpflanze . . . . . § 96, „ 77
„ in Tincturen und Vinum . . . . . § 97, „ 78
„ im Acetum . . . . . § 98, „ 79
„ im Extractum, Oxymel, Syrupus etc. . . § 99, „ 79

XI. Opium, Mohn und ihre Präparate:

Allgemeines . . . . . § 100, „ 80
Qualitativer Nachweis . . . . . § 101, „ 80
Quantitative Bestimmung des Morphins & Narkotins § 102, „ 81
Modification der Methode Schacht . . . . . § 103, „ 86
Titrimetrische Bestimmung von Morphin & Narkotin. § 104, „ 88
Methoden Wittstock, Schneider, Duflos, Mohr u. A. . § 105, „ 90
Methode Hager . . . . . § 106, „ 91
Quantitative Bestimmung durch Ausschütteln . . . § 107, „ 93
Recapitulation . . . . . § 108, „ 94
Bestimmung in Extr., Ungt., Supposit, Liniment, Opii Pilul. odontalg. . . . . § 109, „ 94
Bestimmung in Tinct., Enema, Extr. fluid., und Acetum § 110, „ 95
„ „ Tinct. Opii croc. & Vinum . . . . § 111, „ 96
„ „ Pulv. Doveri etc. . . . . § 112, „ 96
„ „ Pilul. & Supposit. Plumbi et Opii . § 113, „ 96
„ „ Tinct. Opii benz & camphor. . . . § 114, „ 97
„ „ Syrup., Trochisc., Theriak, Elix. pect. § 115, „ 97
„ „ Capit. papaveris & Syrup. diacodii . § 116, „ 98

Bestimmung in Emplastrum . . . . . § 117, pag. 98
Andere Methoden der Opiumuntersuchung. . . . . § 118, „ 98

XII. Chelidonium und seine Präparate:

Allgemeines . . . . . § 119, „ 98
Qualitativer Nachweis des Chelidonins & Sanguinarins § 120, „ 99
Quantitative Bestimmung . . . . . § 121, „ 99
Trennung der beiden Alkaloide . . . . . § 122, „ 102
Bestimmung in Tinctur, Essenz, Extract . . . . . § 123, „ 102

XIII. Canthariden und ihre Präparate:

Qualitativer Nachweis des Cantharidins . . . . . § 124, „ 103
Quantitative Bestimmung des Catharidenfettes . . . § 125, „ 103
„ „ des Catharidins nach Procter § 126, „ 104
Methode Robiquet . . . . . § 127, „ 105
„ Bluhm . . . . . § 128, „ 105
Bestimmung im Fluid extract . . . . . § 129, „ 107
„ „ Acetum . . . . . § 130, „ 107
„ in der Tinctura . . . . . § 131, „ 107
„ im Collodium . . . . . § 132, „ 108
„ „ Aether, Liniment. . . . . § 133, „ 108
„ „ Unguentum . . . . . § 134, „ 108
„ „ Emplastrum ord., camph., Mediolanense § 135, „ 108
„ „ Unguentum acre . . . . . § 136, „ 109
„ „ Emplastrum perpetuum . . . . . § 137, „ 110

XIV. Aloë und ihre Präparate:

Bestandtheile der Aloë . . . . . § 138, „ 110
Aloin. . . . . § 139, „ 110
Wirksame Substanz, Aloeharz etc. . . . . § 140, „ 111
Aschenbestandtheile . . . . . § 141, „ 113
Wirksame Substanz . . . . . § 142, „ 113
Werthbestimmung der Aloë . . . . . § 143, „ 114
Bestimmung der in Wasser löslichen Aloebestandth. . § 144, „ 115
„ summar. d. Aloins u. der wirks. Substanz § 145, „ 115
Bestimmung des Aloëharzes . . . . . § 146, „ 116
„ der wirks. Substanz allein . . . . . § 147, „ 116
Qualitative Reactionen der Aloë . . . . . § 148, „ 118
Werth-Bestimmung des Extractes . . . . . § 149, „ 120
„ der Tinctura, des Vinum, der Aloë purif. Supp. und Pilul. aloët. ferrat.. . . . . § 150, „ 120
Werth-Bestimmung des Pulvis Aloës et Canellae & der Tinct. c. Myrrha . . . . . § 151, „ 121
Werth-Bestimmung der Tinctura comp. und des Elix. propriet. . . . . § 152, „ 121
Werth-Bestimmung der Pilul. Aloes et Myrrhae & Aloës et Mastichis . . . . . § 153, „ 121
Werth-Bestimmung des Extr. Aloës sulfur. etc.. . . § 154, „ 121

Corrigenda.

Wegen Abwesenheit des Verfassers vom Druckorte während des Druckes der letzten Bogen sind nachfolgende Fehler uncorrigirt geblieben:

Pag.	95	Z. 13 v. o.	lies	„im“ statt „wie“.
„	98	„ 5 v. o.	„	„dem“ statt „des“.
„	99	„ 19 v. o.	„	„Chelidonin“ statt „Chalidonin“.
„	101	„ 10 u. 11 v. o.	„	„Quecksilberdoppeljodid“ statt „Quecksilberjodid“.
„	101	„ 13 v. u.	„	„Quecksilbersulfuret“ statt „Quecksilbersulfurat“.
„	101	„ 12 v. u.	„	„anstatt“ statt „ansfatt“.
„	102	„ 13 v. u.	„	„sich“ statt „hich“.
„	103	„ 15 v. u.	„	„noch“ statt „nach“.
„	111	„ 18 v. u.	„	„Sommaruga“ statt „Somaruga“.
„	115	„ 4 v. u.	„	„0,5 %“ statt „10,5 %“.
„	120	„ 6 v. o.	„	„Chrysophansäure“ statt „Chrisophansäure“.
„	121	„ 12 v. u.	„	„Elixir“ statt „Elixia“.

Endlich bitte ich im Aufsatze über Aloë die ungleiche Schreibweise des Wortes „Socotrina“ zu entschuldigen.